

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL**  
**INSTITUTO DE QUÍMICA**

**RAFAELA RAUPP DA ROSA**

**ISOXAZOLINAS E ISOXAZÓIS COMO REAIS CANDIDATOS NA  
PREPARAÇÃO DE CRISTAIS LÍQUIDOS POLARES**

**TESE DE DOUTORADO**

**Porto Alegre, Junho de 2018**

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
INSTITUTO DE QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

RAFAELA RAUPP DA ROSA

**ISOXAZOLINAS E ISOXAZÓIS COMO REAIS CANDIDATOS NA  
PREPARAÇÃO DE CRISTAIS LÍQUIDOS POLARES**

Tese apresentada como requisito parcial para a  
obtenção do grau de Doutora em Química

Prof. Dr. Aloir Antonio Merlo  
Orientador

Porto Alegre, Junho de 2018



A presente tese foi realizada inteiramente pelo autor, exceto as colaborações as quais serão devidamente citadas nos agradecimentos, no período entre Janeiro/2014 e Abril/2018, no Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul sob Orientação do Professor Doutor Aloir Antonio Merlo. A tese foi julgada adequada para a obtenção do título de Doutora em Química pela seguinte banca examinadora:

Comissão Examinadora:



Prof. Dr. Eduard Westphal



Profa. Dra. Vera Lucia Eifler-Lima



Profa. Dra. Angélica Venturini Moro



Prof. Dr. Fabiano Severo Rodembusch



Prof. Dr. Aloir Antonio Merlo



Rafaela Raupp da Rosa

*“I am always doing what I cannot do yet,  
in order to learn how to do it.”*

— Vincent van Gogh

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço por todos os recomeços que Deus me deu a oportunidade de viver ao longo desses anos de Doutorado. À minha mãe Maria e meus padrinhos Marta, Guigo, Zé e Edi pelo apoio nos momentos mais difíceis e pelas comemorações nos momentos de alegria. À minha família americana, Jessica, Bea e Luca por terem feito os meus cinco meses nos Estados Unidos maravilhosos e coloridos.

Aos colegas do laboratório K202, aos que passaram e aos que permanecem no LaSOMI, Eric, Luma, Ju, Gabi e Luana, pela companhia diária, contribuições e risadas. Em especial aos ICs Irwing, que me auxiliou no primeiro ano de doutorado, e Carol, que esteve comigo durante os últimos três anos me ajudando até de longe, sendo além de aluna uma grande amiga e alguém com quem eu pude me sentir muito orgulhosa por participar da formação e ver seu grande crescimento pessoal e profissional até agora.

Ao meu orientador Prof. Aloir Merlo que foi sempre compreensivo e acolhedor nos piores momentos, pela orientação excepcional, pelas ideias compartilhadas, por confiar em mim e no meu trabalho, por me apoiar e ser um pai desde 2008 quando ingressei na iniciação científica. Ao meu coorientador no exterior Prof. David Walba por ter aceitado me orientar e por todo apoio e orientação durante o período de doutorado sanduíche e também ao Prof. Noel Clark pelas discussões sobre XRD e pelos ensinamentos valiosos.

Aos meus colegas do laboratório SMRC na Universidade do Colorado em Boulder pelo maravilhoso acolhimento e por toda ajuda e discussões durante o meu período de doutorado sanduíche, em especial à Eva pela preocupação e auxílio sempre, desde a minha instalação até o último dia de laboratório, à Alyssa por todas as conversas e conhecimento compartilhado sobre cristais líquidos que eu desconhecia e pela dica com os DCs, ao Ed pelas dicas e ajuda com o DSC, ao Eric por testar minhas moléculas do mestrado nos seus transistores, ao Lee pela ajuda com o RMN, ao Mitch, Dayan, Dania, Anastasya pelas conversas e companhia. Aos colegas da física, em especial ao Rayshan e a Alex por todo auxílio nas análises de XRD e por todas as conversas e discussões, ao Adam, Mike e Shao pelo auxílio com os equipamentos e discussões sobre texturas e propriedades. Aos Prof. Joe e Matthew pelas contribuições e discussões sobre meu trabalho.

À Aileen do departamento de estudantes internacionais de CU Boulder por ter sido tão prestativa e tornado mais simples e rápido todo o processo burocrático, à Kayla e ao Matthew Bohn da administração, ao Prof. Edgardo Garcia da UNB por todas as dicas sobre Boulder e a Universidade e ao Prof. Sidnei da UCS pelas análises de massas.

À todos os amigos e colegas da química e do IQ que estiveram sempre presentes, em especial a Gabi Matiello, que além de amiga é uma irmã que a vida me deu e celebrou comigo os melhores momentos e sofreu junto nos piores, sempre me aconselhando e me apoiando em qualquer ocasião, e quem vai dividir comigo sala e laboratório quando formos Professoras! À galera da graduação e do DAQ por todas as risadas e por todas as tortinhas e risoles.

À todos os técnicos e funcionários do IQ da UFRGS pela disponibilidade em sempre auxiliar quando possível, em especial ao seu Édison por toda paciência para me aturar no almoxarifado e ao Raul do SCV por todas as dicas e auxílio. À Joyce e a Gabi pelo auxílio com o RMN. Ao Júlio pelos DSCs. Ao Jorge e ao Régis pelo auxílio com o IV e aos cafés de sábado de manhã.

Aos professores da UFRGS por todo conhecimento compartilhado, seja em aula ou nos corredores. Em especial ao Prof. Paulo Gonçalves pela disponibilização de um espaço nas máquinas para os cálculos teóricos, aos Profs. Francisco Santos, Angélica Moro e Eduard Westphal pelas contribuições no exame de qualificação. Aos Profs. Fabiano, Vera, Eduard e Angélica por terem aceitado o convite para participar da banca examinadora da tese.

Ao PPGQ da UFRGS por todo apoio e auxílio, em especial aos coordenadores Paulo Schneider e Fabiano Rodembush por estarem sempre disponíveis para conversar com os alunos, e ao pessoal da secretaria pelo atendimento. À CAPES e ao CNPq pelo auxílio financeiro com as bolsas no país e a bolsa do PDSE no exterior.

Ao meu psiquiatra Roberto e minha psicóloga Marina por terem me ajudado enormemente no último ano do doutorado. Aos meus amigos de Uber, Cabify e 99POP, guerreiros que a vida me deu oportunidade de conhecer e construir uma grande amizade. Às meninas do futi e do charrua rugby pelos momentos de descontração.

À todos aqueles que fizeram de alguma forma parte da construção deste trabalho, meu sincero muito obrigada!

## RESUMO

A presente tese descreve a síntese e caracterização de 10 novas séries de moléculas na forma de banana contendo os anéis isoxazolina e isoxazol como reais candidatos na preparação de cristais líquidos polares. Foram avaliados parâmetros estruturais tais como o tipo de função conectora do centro curvado com os braços mesogênicos, a natureza do heterociclo e a sua posição relativa ao núcleo. A síntese dos compostos contou com a metodologia de preparação do anel isoxazolina, a cicloadição [3+2] 1,3-dipolar entre alcenos e óxidos de nitrila, os quais foram gerados pelas oximas preparadas a partir de aldeídos alifáticos e aromáticos. Todas as isoxazolininas foram oxidadas aos seus respectivos isoxazóis utilizando dióxido de manganês. Foram utilizadas ainda reações de alquilação, redução, desproteção, hidrogenólise, olefinação, adição de aminas à aldeídos e esterificação. Todas as moléculas sintetizadas foram caracterizadas por RMN de  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$ , além de serem observadas por MOLP para determinação dos seus pontos de fusão. As moléculas que apresentaram comportamento mesomórfico foram ainda caracterizadas por DSC, XRD e voltagem triangular.

No capítulo 3 é descrita a síntese dos isoftalatos **19a-b**, **20a-b**, **26a-b** e **27a-b**. No subgrupo dos Isoftalatos derivados de isoxazóis e isoxazolininas 3,5-diarilsubstituídos foi possível a síntese apenas do composto **11d** que não apresentou comportamento líquido cristalino. No subgrupo dos isoftalatos derivados de isoxazóis e isoxazolininas 3-alkil-5-arylsubstituídos as isoxazolininas **19a-b** não apresentaram comportamento líquido-cristalino. Foram encontradas mesofases para os compostos **20a-b** que ainda não foram determinadas com as técnicas disponíveis. Os isoxazóis **20a-b** apresentaram uma provável *Blue Phase* logo após o resfriamento do isotrópico, que rapidamente se converte em uma provável mesofase monotrópica ferroelétrica com texturas e padrão de XRD peculiares até então não observada na literatura. No subgrupo dos isoftalatos derivados de isoxazóis e isoxazolininas 3-aryl-5-alkylsubstituídos **26a-b** e **27a-b** não foi observado comportamento líquido-cristalino.

O capítulo 4 descreve a síntese das isoftaliminas **35**, **36**, **44**, **45**, **50a-b**, **51a-b**, **56a-d**, **57a-d**, **63a-b** e **64a-b**. No subgrupo dos isoxazóis e isoxazolininas 3,5-diarilsubstituídos **35**, **36**, **44** e **45** foram observadas as mesofases B7 e B1 apenas com a inversão da orientação do anel isoxazol como braço

mesogênicos dos compostos finais, enquanto que as isoxazolininas não apresentaram mesofases. A mesofase B7 do composto **36** apresentou comportamento antiferroelétrico enquanto que a mesofase B1 do composto **45** não mostrou resposta frente ao campo elétrico aplicado, além disso, o XRD mostrou que tal mesofase colunar B1 pode ser uma fase 3D modulada. No subgrupo das isoxazolininas e isoxazóis 3-alkil-5-arylsubstituídos **50a-b** e **51a-b** foram observadas fases do tipo DC para as isoxazolininas **50a-b**, a qual deve ser confirmada por FFTEM. No subgrupo dos materiais 3-aryl-5-alkylsubstituídos **56a-d**, **57a-d**, **63a-b** e **64a-b** foram observadas mesofases SmXP<sub>F</sub> para os compostos **56b-d**. Os isoxazóis **57a-d** apresentaram texturas similares, porém não apresentaram mesofase, mas os mesmos seguem o mesmo padrão de difração das isoxazolininas do capítulo 3. Apenas a isoxazolinina **63b** dos compostos perfluorados apresentou mesofase.

No capítulo 5 é descrita a síntese de ésteres não-simétricos contendo os heterociclos isoxazol e isoxazolininas como núcleo central **71a-f**, **82**, **83**, **84** e **85**. No primeiro subgrupo todos os ésteres cinâmicos **71a-f** apresentaram comportamento mesomórfico com grandes faixas de temperaturas nas mesofases. No segundo subgrupo as isoxazolininas **82** e **83** apresentaram comportamento completamente distinto, onde só foi observada a formação de uma mesofase SmB para o composto que tem a posição éster localizada na direção do nitrogênio do heterociclo. Já os isoxazóis **84** e **85** deste subgrupo apresentaram as mesofases N e SmC em temperaturas bastante similares, porém, a observação desses materiais em uma cela alinhada revelou o crescimento de filamentos na transição N-SmC apenas para o composto **85**, o qual também possui a porção éster na direção do nitrogênio do anel isoxazol.

O capítulo 6 traz a síntese dos ésteres e iminas simétricos **88**, **89**, **94** e **95** utilizando os heterociclos como núcleo central, os quais apresentaram mesofases SmC e N. Além disso, o diéster **89** derivado de isoxazol apresentou a mesma característica que o composto **85** do capítulo 5, apresentando uma transição N-SmC com crescimento de filamentos perpendiculares à direção de alinhamento da amostra dentro da cela, podendo estar relacionada à uma mesofase N<sub>TB</sub>.

**Palavras-chave:** Cristais líquidos curvos, Cristais líquidos polares, Cristais líquidos ferroelétricos, Isoxazol, Isoxazolinina, Cicloadição [3+2] 1,3-dipolar.

## ABSTRACT

This thesis describe the synthesis and characterization of 10 new series of banana shaped molecules containing the isoxazoline and isoxazole rings as real players for preparation of polar liquid crystals. It was evaluate structural parameters such as the type of connecting function of the bent core with the mesogenic arms, the heterocycle nature and its position relative to the central core. The synthesis of the compounds included the methodology of preparation of the isoxazoline ring, the [3 + 2] 1,3-dipolar cycloaddition between alkenes and nitrile oxides, which were generated by the oximes prepared from aliphatic and aromatic aldehydes. Furthermore, all isoxazolines were oxidized to its respective isoxazoles using manganese dioxide. Besides the described methodologies, alkylation, reduction, deprotection, hydrogenolysis, olefination, addition of amines to the aldehydes and esterification reactions were used. All the synthesized molecules were characterized by  $^1\text{H}$  NMR and  $^{13}\text{C}$  NMR, and also observed by POM for determination of its melting points. The molecules previously analyzed by POM that showed mesomorphic behavior were characterized by DSC, XRD and triangular voltage still.

Chapter 3 describes the synthesis of isophthalates **19a-b**, **20a-b**, **26a-b** e **27a-b**. In the subgroup of isophthalates derived from isoxazoles and isoxazolines 3,5-diarylsubstituted it was possible to synthesize only compound **11d** which did not show liquid crystalline behavior. In the subgroup of the isophthalates derived from isoxazoles and isoxazolines 3-alkyl-5-arylsubstituted the isoxazolines **19a-b** did not show liquid crystalline behavior. It was found mesophases for compounds **20a-b** that still could not be determined with the available techniques. The isoxazoles **20a-b** presented a probable Blue Phase soon after cooling from the isotropic which quickly converts into a probable ferroelectric monotropic mesophase with peculiar textures and pattern of XRD until then not observed in the literature. In the subgroup of the isophthalates of isoxazoles and isoxazolines 3-aryl-5-alkylsubstituted **26a-b** and **27a-b** no liquid crystalline behavior was observed.

Chapter 4 describes the synthesis of isophthalimines **35**, **36**, **44**, **45**, **50a-b**, **51a-b**, **56a-d**, **57a-d**, **63a-b** and **64a-b**. In the subgroup of the isoxazoles 3,5-diarylsubstituted **35**, **36**, **44** and **45** the B7 and B1 mesophases were observed only with the inversion of the isoxazole ring orientation as mesogenic arm of the

final compounds whereas the isoxazolines did not present mesophases. The B7 mesophase of the compound **36** showed antiferroelectric switching while the B1 mesophase of the compound **45** showed no response to the applied electric field, in addition, the XRD showed that such B1 columnar mesophase could be a 3D modulated phase one. In the subgroup of 3-alkyl-5-arylsubstituted isoxazolines and isoxazoles **50a-b** and **51a-b** DC phases were observed for isoxazolines **50a-b** which should be confirmed by FFTEM. The SmXPF mesophase were observed for compounds **56b-d** in the subgroup of 3-aryl-5-alkylsubstituted materials **56a-d**, **57a-d**, **63a-b** e **64a-b**. The isoxazoles **57a-d** presented similar textures although did not showed mesophase, but they follow the same diffraction pattern of the chapter 3 isoxazolines. Only the isoxazoline **63b** of the perfluorinated compounds showed mesophase.

In chapter 5 is described the synthesis of non-symmetric esters containing isoxazol and isoxazolines heterocycles as central core **71a-f**, **82**, **83**, **84** e **85**. In the first subgroup all the cinnamic esters **71a-f** showed mesomorphic behavior with large mesophases temperature ranges. In the second subgroup the isoxazolines **82** and **83** showed completely different behavior which only was observed the SmB mesophase formation for compound having the ester position towards the heterocycle nitrogen. Furthermore, the isoxazoles **84** and **85** of this subgroup showed the N and SmC mesophases at very similar temperatures, however, the observation of these materials in an aligned cell revealed the filamentary growth in the N-SmC transition only for compound **85**, which also has the ester moiety in the direction of the isoxazole ring nitrogen.

Chapter 6 brings forward the synthesis of symmetrical esters and imines **88**, **89**, **94** and **95** using the heterocycles as the central cores, which showed SmC and N mesophases. Moreover, the isoxazole derived diester **89** showed the same feature as compound **85** of Chapter 5, exhibiting a N-SmC transition with filament growth perpendicular to the rubbing direction of the cell which may be related to a N<sub>TB</sub> mesophase.

**Keywords:** Bent-core liquid crystals, Polar liquid crystals, Ferroelectric liquid crystals, Isoxazole, Isoxazoline, [3+2] 1,3-dipolar cycloaddition.



## LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Molécula na forma de banana e representação da polarização macroscópica na camada esmética. ....	29
Figura 2. Quiralidade macroscópica induzida por mesofases SmCP. ....	30
Figura 3. Polarização em mesógenos a) calamíticos e b) curvos. Moléculas que apresentam alta susceptibilidade não-linear de segunda ordem. Reproduzida com permissão da ref. 18. ....	30
Figura 4. Núcleo oxadiazol 2,5-dissubstituído. ....	31
Figura 5. Representação genérica dos diferentes novos grupos de moléculas líquido-cristalinas. ....	32
Figura 6. Requisitos estruturais necessários para a obtenção de um LC termotrópico. ....	35
Figura 7. Estruturas de alguns compostos anfífilos indutores de fases liotrópicas. (a) Representação de micela, micela inversa e micela cilíndrica. (b) Arranjo lamelar bicamada e (c) Fase lamelar e hexagonal colunar. ....	35
Figura 8. Estrutura de um CLPCP e CLPCL. ....	36
Figura 9. Representação do arranjo das moléculas nas fases líquida, nemática, SmA e SmC. ....	37
Figura 10. Quadro esquemático mostrando as mesofases de sistemas calamíticos. ....	38
Figura 11. Exemplo de uma molécula de LC discótico. ....	38
Figura 12. Diferentes arranjos de moléculas discóticas que levam à formação de mesofases colunares distintas. ....	39
Figura 13. Exemplos de materiais líquido-cristalinos com arquitetura não convencional. R = Cadeias longas alifáticas. ....	39
Figura 14. Elipsóides indicados a) uniaxial positivo b) uniaxial negativo c) biaxial. ....	40
Figura 15. Uma luz linearmente polarizada se torna circularmente polarizada quando passa por um meio anisotrópico. ....	41
Figura 16. Exemplo de curva de histerese ferroelétrica para materiais cerâmicos. ....	42
Figura 17. Quadro esquemático dos 32 grupos pontuais do sistema monoclinico. ....	43
Figura 18. Estrutura molecular do (S)-metilbutil 4-(4-decilóxi-benzilideno-amino)-cinamato (DOBAMBC) e suas propriedades físicas e eletroópticas. ....	44
Figura 19. Diferentes tipos de polarização macroscópica em SmC*. Reproduzida com permissão da ref. 43. ....	45
Figura 20. Primeira molécula aquiral relatada a exibir polarização macroscópica. a) estrutura esmética possível pelo arranjo das moléculas na forma de banana e b) seu grupo de simetria. Reproduzida com permissão da	

ref. 5.....	46
Figura 21. Representação das moléculas na forma de banana. A representação do sentido da polarização perpendicular ao plano da página segue o padrão de campos elétricos e magnéticos da física.....	47
Figura 22. Designação dos 3 planos para a representação das moléculas nas camadas.....	48
Figura 23. Algumas texturas da mesofase B1.....	48
Figura 24. a) Padrão de difração de raios X característico da mesofase B1. b) Compostos que apresentam a mesofase B1. c), d) e e) Possíveis arranjos colunares da mesofase B1. Reproduzida com permissão da ref. 47. ....	49
Figura 25. Textura da mesofase B2 sob aplicação de um campo elétrico. ....	49
Figura 26. Possíveis estruturas macroscópicas formadas na mesofase B2.....	50
Figura 27. Resposta de mesofases SmC antiferroelétricas. ....	51
Figura 28. Resposta de mesofases SmC ferroelétricas. ....	52
Figura 29. Textura observada para a mesofase B3 e seus padrões de difração de raios X em a) 1D e b) 2D da amostra alinhada. Reproduzida com permissão da ref. 47. ....	53
Figura 30. a-c) Textura observadas por MOLP da mesofase B4 com o polarizador girado no sentido horário, com o polarizador cruzado e com o polarizador girado no sentido anti-horário, respectivamente, onde se pode observar os conglomerados quirais. d) Espectro de Dicroísmo Circular (CD) da mesofase B4. Reproduzida com permissão da ref. 47.....	53
Figura 31. Proposta do mecanismo de frustração nas camadas e FFTEM comprovando a morfologia em HNF. Reproduzida com permissão da ref. 62. ....	54
Figura 32. Nanofilamentos helicoidais modulados (HNFs modulados) formados na fase B4 de alguns compostos. Reproduzida com permissão da ref. 63.....	54
Figura 33. Molécula que apresenta mesofase B5. a-b) seu padrão de XRD e c) seu arranjo dentro das camadas. Reproduzida com permissão da ref. 47. ....	55
Figura 34. Texturas da mesofase B5 <sub>A</sub> a) $E=0$ b) $0,6 \text{ V} \cdot \mu\text{m}^{-1}$ c) $1,6 \text{ V} \cdot \mu\text{m}^{-1}$ . <sup>70</sup> Reproduzida com permissão da ref. 70.....	55
Figura 35. Texturas da mesofase B5 <sub>F</sub> a) $E=+7 \text{ V} \cdot \mu\text{m}^{-1}$ b) $E= -7 \text{ V} \cdot \mu\text{m}^{-1}$ . Reproduzida com permissão da ref. 70.....	56
Figura 36. Molécula que apresenta a mesofase B6, seu arranjo intercalado e sua textura característica. Reproduzida com permissão da ref. 47.....	56
Figura 37. Texturas da mesofase B7. ....	57
Figura 38. Análise de FFTEM na mesofase B7. Reproduzida com permissão da ref. 76. ....	57
Figura 39. Modelo da mesofase SmC modulada proposto para B7. Reproduzida com permissão da ref. 76.....	58
Figura 40. Texturas da mesofase B8. Reproduzida com permissão da ref. 85.	59
Figura 41. Representação de uma mesofase esmética em bicamada prevista	

teóricamente para bimesógenos com espaçadores flexíveis. Em a) e b) quando o espaçador tem um número par de carbonos e c) e d) quando o espaçador é ímpar (forçanco uma conformação do tipo banana).....	60
Figura 42. Esquema de frustração das camadas esmélicas em a). Frustração na forma de HNFs (direita) e mesofase cúbica, tipo esponja (esquerda). Reproduzida com permissão da ref. 71.....	61
Figura 43.a-h) Texturas da fase DC e relação com o ordenamento dentro das camadas e seus padrões de XRD característicos em i) WAXS e j) SAXS.....	61
Figura 44. Exemplo de moléculas na forma de banana que apresentam mesofases.....	62
Figura 45. Núcleos utilizados na síntese de cristais líquidos curvos.....	62
Figura 46. Molécula do 1,2,4-oxadiazol aquiral ferroelétrico.....	63
Figura 47. Relação entre as estruturas heterocíclicas e seus ângulos de ligação exocíclica.....	63
Figura 48. Exemplos de cristais líquidos contendo heterociclos de 5 membros.....	64
Figura 49. Esquema geral de funcionamento de um microscópio óptico de luz polarizada. A amostra é observada entre um polarizador e um analisador dispostos a 90° entre si (polarizadores cruzados).....	66
Figura 50. Cruz de malta das texturas esferulíticas e sua relação com a posição das molécula no arranjo.....	67
Figura 51. a) Textura Schlieren e planar da mesofase nemática (N) b) textura focal cônica da mesofase esmélica A (SmA) e c) Textura dendrítica da mesofase colunar hexagonal (Col <sub>H</sub> ).....	67
Figura 52. Representação genérica de um experimento de DSC. À direita o equipamento contendo apenas a panela de referência.....	68
Figura 53. Termograma de DSC do PET tereftalato. Os picos endotérmicos estão representados para baixo.....	69
Figura 54. Experimento de Laue da difração por cristais. À direita o padrão de difração de um <i>quasi</i> -cristal.....	69
Figura 55. Representação de um acelerador de partículas. Cada canal possui uma saída de comprimentos de onda diferentes, após sua saída pelo no canal, os raios passam por uma série de fendas e espelhos para a colimação e foco do feixe. A passagem dos raios-X pela amostra gera um padrão de difração que é característico do arranjo das moléculas na amostra.....	70
Figura 56. Construção da Lei de Bragg e a representação dos índices de Müller em um arranjo tridimensional.....	70
Figura 57. Relação entre espaço real e as técnicas de SAXS e WAXS.....	71
Figura 58. Diferenças nos padrões SAXS e WAXS de uma amostra alinhada ou não.....	72
Figura 59. Exemplos de difração de raios X de amostras alinhadas nas fases clássicas nemática, SmA e SmC.....	73

Figura 60. Esquema de fabricação de uma cela transparente com eletrodos de ITO para medidas elétricas. ....	73
Figura 61. Cela de alinhamento planar. a) O <i>rubbing</i> da poliimida da superfície superior e inferior de forma anti-paralela gera tal orientação. b) Comparação entre o <i>rubbing</i> anti-paralelo e paralelo. ....	74
Figura 62. Comparação da resposta elétrica do sistema utilizando-se diferentes funções de onda. ....	75
Figura 63. Esquema mostrando as etapas da resposta eletroóptica de um material antiferroelétrico dependendo do campo. Na direita abaixo um exemplo de resposta de um cristal líquido ferroelétrico. Reproduzida com permissão da ref. 7. ....	76
Figura 64. Esquema de montagem para a análise de SHG e sua análise gráfica. Reproduzida com permissão da ref. 14. ....	77
Figura 65. Esquema de preparação da amostra para a análise de FFTEM. A análise é feita com a gravura em Pt. da topologia do cristal líquido congelado e fraturado na mesofase. ....	78
Figura 66. Preparação do filme livremente suspenso. ....	78
Figura 67. Análise por DRLM. Os efeitos da polarização em um filme de número par ou ímpar de camadas esméticas. No caso de uma fase SmC <sub>s</sub> P <sub>A</sub> , haverá polarização diferente de zero em camadas ímpares e zero em camadas pares, sendo observada pela microscopia tal polarização remanescente ou não. Reproduzida com permissão da ref. 119. ....	79
Figura 68. Espectro de RMN de <sup>1</sup> H (300 MHz, CDCl <sub>3</sub> ) do composto <b>11d</b> . ....	83
Figura 69. Reação entre o ácido <b>10</b> e o fenol <b>9a</b> . ....	83
Figura 70. Espectro de RMN de <sup>1</sup> H (300 MHz, CDCl <sub>3</sub> ) do carbonato líquido-cristalino <b>12</b> . ....	84
Figura 71. Textura esferulítica observada para o isoftalato <b>19a</b> , com o polarizador cruzado e com polarizadores descruzados em -10° e +10°. ....	86
Figura 72. Termograma de DSC do composto <b>20a</b> . ....	87
Figura 73. Texturas observadas na mesofase (esquerda) e na fase cristalina (direita). Resposta eletroóptica na mesofase (centro). A textura no interior da parte ativa da cela se mantém após a remoção do campo. ....	87
Figura 74. Padrão WAXS obtidos em diferentes temperaturas para o composto <b>20a</b> . ....	88
Figura 75. Difrátograma nas diferentes fases do composto <b>20a</b> . ....	89
Figura 76. Geometria obtida para composto <b>20a</b> após a otimização geométrica utilizando-se o programa Gaussian 16, funcional B3LYP e função de base 6-31G(d). ....	90
Figura 77. Representação esquemática da formação das mesofases <i>Blue Phase</i> . Reproduzida com permissão da ref. 124. ....	90
Figura 78. Modelo de dupla torção proposto para a formação de uma possível <i>blue phase</i> do composto <b>20a</b> . ....	91

Figura 79. DSC do composto <b>20b</b> e suas respectivas texturas em cada fase observadas em lâminas de vidro.....	92
Figura 80. Texturas observadas por MOLP para o composto <b>20b</b> em uma cela de 3 $\mu\text{m}$ de gap. ....	92
Figura 81. Padrão WAXS obtido para o composto <b>20b</b> em 135°C.....	93
Figura 82. Difratoograma do composto <b>20b</b> obtido em diferentes temperaturas. A intensidade está <i>offset</i> para melhor visualização dos padrões de difração em diferentes temperaturas. ....	94
Figura 83. Resposta elétrica do composto <b>20b</b> à 135°C, 90°C e 50°C, respectivamente. ....	94
Figura 84. Texturas observadas por MOLP do composto <b>26a</b> com os polarizadores cruzados (centro) e descruzados no sentido horário (direita) e anti-horário (esquerda). ....	96
Figura 85. Termograma de DSC do composto <b>26a</b> .....	96
Figura 86. Padrão WAXS obtido para o composto <b>26a</b> a 120°C (esquerda) e na temperatura ambiente (direita). ....	96
Figura 87. Difratoograma do composto <b>26a</b> nas temperaturas de 120°C e ambiente. A intensidade está <i>offset</i> . ....	97
Figura 88. Termograma de DSC do composto <b>27a</b> .....	98
Figura 89. Padrão WAXS obtido para o composto <b>27a</b> em 152°C (esquerda) e 120°C (direita). ....	98
Figura 90. Textura característica da mesofase B7 do composto <b>36</b> .....	101
Figura 91. Termograma de DSC do composto <b>36</b> obtido no primeiro ciclo de aquecimento (vermelho) e resfriamento (azul). ....	102
Figura 92. Textura de folhas de banana e sua resposta eletroóptica utilizando-se uma onda triangular de 500Hz de frequência e a) 75V e b) 125V na mesofase. c) Resposta na transição B7-Cr e d) na fase Cr com uma voltagem de 60V. ....	102
Figura 93. Comportamento não usual da fase B7 em altas voltagens. ....	103
Figura 94. Padrão de SAXS na mesofase B7 (200°C) e WAXS na fase cristalina (TA). ....	103
Figura 95. Texturas observadas por MOLP do composto <b>36</b> . a) Logo após o resfriamento do isotrópico (225°C). b) Ainda na mesofase a 200°C. c) Próximo à transição B7-Cr (175°C) e d) na fase cristalina a 170°C. ....	104
Figura 96. Difratoograma do composto <b>36</b> na região de baixo ângulo em diferentes temperaturas. ....	105
Figura 97. Difratoograma do composto <b>36</b> na região de alto ângulo em diferentes temperaturas ....	105
Figura 98. Texturas do composto <b>38</b> no aquecimento a) transição Cr→N a 102°C b) N a 104°C e no resfriamento c) transição Iso→N a 107°C d) transição N→Cr a 85°C. ....	106

Figura 99. Texturas observadas por MOLP do composto <b>45</b> em uma cela alinhada de 3 $\mu\text{m}$ de <i>gap</i> , na mesofase (esquerda e centro) e na fase sólida (direita). .....	107
Figura 100. Padrões SAXS obtido para o composto <b>45</b> a 210°C (esquerda) e WAXS na fase cristalina (direita). .....	108
Figura 101. Difratoograma do composto <b>45</b> na região SAXS em diferentes temperaturas. A intensidade está <i>offset</i> para a melhor visualização do padrão na mesofase e no cristal. ....	108
Figura 102. Fases colunares a) B1 2D modulada b) B1 <sub>rev</sub> 2D modulada e c) B1 3D modulada. Reproduzida com permissão da ref. 51. ....	109
Figura 103. Termograma de DSC do composto <b>50a</b> . .....	110
Figura 104. Texturas observada por MOLP do composto <b>50a</b> . Com os polarizadores b) cruzados e a) descruzados em -10° no sentido anti-horário e c) descruzados +10° no sentido horário. ....	111
Figura 105. Padrão WAXS para os compostos <b>50a</b> (esquerda) e <b>50b</b> (direita). ....	111
Figura 106. Difratoograma 1D dos compostos <b>50a</b> e <b>50b</b> à temperatura ambiente. ....	112
Figura 107. Geometria obtida para composto <b>50a</b> após a otimização geométrica utilizando-se o programa Gaussian 16, funcional B3LYP e função de base 6-31G(d). ....	112
Figura 108. Termograma de DSC do composto <b>51b</b> . ....	113
Figura 109. Espectro de RMN de $^1\text{H}$ (300 MHz, $\text{CDCl}_3$ ) da isoxazolina <b>52a</b> . .	114
Figura 110. Ampliação na região de 4,83 ppm do espectro de RMN de $^1\text{H}$ (300 MHz, $\text{CDCl}_3$ ) da isoxazolina <b>52a</b> . ....	115
Figura 111. Mapa de contorno do espectro de COSY da isoxazolina <b>52a</b> . ....	116
Figura 112. Ampliação da região entre 1 ppm e 5 ppm do espectro de COSY da isoxazolina <b>52a</b> . ....	116
Figura 113. Sinais de segunda ordem dos hidrogênios aromáticos do sistema parassubstituído do composto com substituinte nitro <b>52a</b> . ....	117
Figura 114. Espectro de RMN de $^1\text{H}$ ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz) do composto <b>52a</b> (acima) e <b>53a</b> (abaixo). ....	118
Figura 115. Textura do composto <b>56b</b> na mesofase esmética (esquerda) e na fase sólida (direita). ....	119
Figura 116. Difratoograma do composto <b>56b</b> à 139°C e 100°C. O detalhe mostra a cristalização da amostra, obtida por lento resfriamento, após a aplicação do campo elétrico. ....	120
Figura 117. Resposta eletroóptica do composto <b>56b</b> (esquerda) e textura obtida por rápido resfriamento da amostra (direita). ....	120
Figura 118. Texturas no resfriamento a) transição Iso→SmXP <sub>F</sub> a 154,6 °C b) SmXP <sub>F</sub> a 145 °C c) transição SmXP <sub>F</sub> →B3 a 134 °C d) B3 a 119 °C do composto <b>56c</b> . ....	121

Figura 119. Padrão WAXS do composto <b>56c</b> na mesofase em 155 °C (esquerda) e no sólido em 135 °C (direita).....	122
Figura 120. Texturas observadas por MOLP do composto <b>56c</b> em uma cela de alinhamento planar de 3 µm de gap. Na mesofase SmXP <sub>F</sub> (esquerda) e na mesofase B3 (direita). ....	122
Figura 121. Geometria obtida para composto <b>56c</b> após a otimização geométrica utilizando-se o programa Gaussian 16, funcional B3LYP e função de base 6-31G(d). ....	123
Figura 122. Difratoograma obtido em diferentes temperaturas para o composto <b>56c</b> . A intensidade está <i>offset</i> para melhor visualização dos padrões da mesofase e do cristal. ....	123
Figura 123. Orientação da molécula na camada esmética. a) comprimento molecular de 41,3 Å e polarização entrando no plano da página e b) após operação de rotação em C2. c) Projeção da distância entre as camadas considerando o núcleo da molécula perpendicular ao plano da camada, com a polarização apontando para fora da página. d) Visão lateral da molécula com momento de dipolo de 3,4 Debye no plano da página. Plano XY = Plano de polarização, plano XZ = plano de inclinação, plano YZ = plano da camada. .	124
Figura 124. Exemplos de moléculas que apresentam mesofases SmA e sua relação com a estrutura molecular. Reproduzida com permissão da ref. 118.	125
Figura 125. Termograma de DSC do composto <b>57c</b> e suas texturas em cada temperatura. ....	126
Figura 126. Padrão WAXS do composto <b>57c</b> à 40°C. ....	127
Figura 127. Difratoograma do composto <b>57c</b> obtido a 120°C e 40°C. A intensidade está <i>offset</i> . ....	128
Figura 128. Espectro de RMN de <sup>1</sup> H (CDCl <sub>3</sub> , 300 MHz) do composto <b>59b</b> . ....	129
Figura 129. Texturas no resfriamento a) transição Iso→SmA a 235,5°C b) SmA a 235 °C c) SmA a 234,5°C d) transição SmA→Cr a 234°C do composto <b>63b</b> . ....	130
Figura 130. Termograma de DSC da isoftalimina <b>63b</b> . ....	130
Figura 131. Texturas observadas por MOLP para os compostos a) <b>71d</b> a 275°C b) <b>71e</b> a 270°C e c) <b>71f</b> a 140°). ....	134
Figura 132. Textura observada por MOLP de <b>72a</b> e espectro de RMN de <sup>1</sup> H (CDCl <sub>3</sub> , 400 MHz) do éster inicial (acima) e do produto formado (abaixo). ....	135
Figura 133. Mapa de contorno do espectro de HSQC com edição da multiplicidade (CDCl <sub>3</sub> , 400 MHz) do ciclobutano <b>72a</b> . ....	136
Figura 134. Ampliação da região dos sinais referentes aos hidrogênios do ciclobutano do composto <b>72a</b> no espectro de RMN de <sup>1</sup> H (CDCl <sub>3</sub> , 400 MHz). ....	137
Figura 135. Mapa de contorno do espectro de HMBC (CDCl <sub>3</sub> , 400 MHz) do composto <b>72a</b> . ....	137
Figura 136. Ampliação do mapa de contorno do espectro de HMBC (CDCl <sub>3</sub> , 400 MHz) do composto <b>72a</b> . ....	138

Figura 137. Estrutura obtida pela análise conformacional do composto <b>72a</b> utilizando o programa MOPAC com método PM7.....	139
Figura 138. Textura do composto <b>79</b> no aquecimento a) transição Cr→N a 140°C b) transição N→Iso a 165°C e no resfriamento c) N a 152°C d) transição N→Cr a 127°C. ....	140
Figura 139. Texturas observadas por MOLP no resfriamento do composto <b>82</b> na transição Iso→SmC (esquerda), na mesofase SmB (centro) e no sólido cristalino paramorfo (direita).....	141
Figura 140. Termograma de DSC do composto <b>82</b> .....	141
Figura 141. Padrões WAXS obtidos para o composto <b>82</b> . O destaque mostra a região SAXS a 144°C.....	141
Figura 142. Difratoograma do composto <b>82</b> obtido em diferentes temperaturas. A intensidade está <i>offset</i> . ....	142
Figura 143. Texturas do composto <b>84</b> observadas por MOLP no resfriamento entre lâminas de vidro. a) Mesofase nemática logo após o resfriamento do isotrópico, b) N em mais baixa temperatura, c) Início da transição N→SmC, d) Transição N→SmC, e) mesofase SmC e f) sólido cristalino. ....	144
Figura 144. Texturas do composto <b>84</b> observadas em uma cela de 3 µm de gap e alinhamento planar. a) Mesofase N no aquecimento, b) transição N→Iso no aquecimento, c) Transição N→SmC e d) SmC no resfriamento. ....	144
Figura 145. Texturas observadas para o LC <b>85</b> em uma cela de 3 µm de gap e alinhamento planar. No aquecimento a) transição SmC→N e b) Transição N→Iso. No resfriamento c-d) Transição Iso→N, e-g) mesofase N com mudança de birrefringência na diminuição da temperatura, h) Transição N→SmC e i) mesofase SmC.....	145
Figura 146. Texturas observadas por MOLP no resfriamento para o composto <b>88</b> em lâmina de vidro. a) Fase nemática, b) transição N→SmC c) SmC e d) Cristal. ....	149
Figura 147. Representação da estrutura nématca de moléculas banana com <i>clusters</i> cibotáticos esméticos. Destaque para os padrões SAXS no caso uniaxial ( $N_u$ ) e no arranjo cibotático ( $N_{cyb}$ ). Reproduzida com permissão da ref. 136. ....	150
Figura 148. Diferenças de XRD para um meio uniaxial com clusters cibotáticos e um biaxial. a) Esquemática da organização das moléculas em um meio biaxial, $d_1$ e $d_2$ não devem ser idêntico. b-c) Padrão de difração de um meio uniaxial com clusters cibotáticos. d-f) Padrão de difração para um meio biaxial. g) Difratoograma do padrão em c mostrando a observação de um único pico em WAXS. h-j) Difratoograma dos padrões em d-f mostrando a deconvolução do pico em WAXS em 2 distintos, referentes a $d_1$ e $d_2$ do meio biaxial. Reproduzida com permissão da ref. 136.....	151
Figura 149. Texturas observadas por MOLP no resfriamento para o composto <b>89</b> em uma cela de 3 µm de espessura. a) Fase nemática (suposição de uma BP), b) transição N-SmC c) SmC e d) Cristal. A seta em amarelo indica a direção do <i>rubbing</i> da cela. ....	152



Figura 150. Texturas observadas no aquecimento da amostra <b>89</b> . a) na mesofase SmC e b) na mesofase N. A seta indica a posição da amostra com relação aos polarizadores (neste caso é a mesma direção do <i>rubbing</i> ). .....	153
Figura 151. Transição de uma fase nemática quiral para uma esmética quiral não ocorre diretamente. Uma estrutura frustrada <i>twist graind boundarie</i> (TGB) é observada pela competição entre torção e ordenamento em camadas. Reproduzida com permissão da ref. 138.....	153
Figura 152. a) Bimesógeno CB7CB que apresenta a fase N <sub>TB</sub> . b) representação genérica dos bimesógenos. c) Analogia da simetria da fase N <sub>TB</sub> com a fase SmC*. Reproduzida com permissão da ref. 145. ....	154
Figura 153. Torção induzida pelo empacotamento interdigitado das hélices da N <sub>TB</sub> . A segunda torção é espacialmente perpendicular à primeira torção molecular. Reproduzida com permissão da ref. 146. ....	155
Figura 154. Otimização geométrica do isoxazol <b>89</b> e do oxadiazol ODBP-Ph-C7 da literatura, utilizando o programa Gaussian 16, funcional B3LYP e função de base 6-31G(d). ....	156
Figura 155. Padrão WAXS obtido para o composto <b>94</b> na mesofase (esquerda) e na fase cristalina (direita). ....	158
Figura 156. Difratoograma do composto <b>94</b> na mesofase (vermelho) e na fase cristalina (azul). ....	158
Figura 157. Ampliação de uma região do espectro de RMN de <sup>1</sup> H (CDCl <sub>3</sub> , 300 MHz) do composto <b>95</b> . ....	159
Figura 158. Texturas dos compostos a) <b>94</b> e b) <b>95</b> na mesofase esmética. ..	160
Figura 159. Construção do sistema para as medidas eletroópticas. a) cela de 3 µm de gap vazia. b) cela preenchida com o CL por capilaridade e contatos já conectados com os eletrodos de ITO. c) A cela é mantida fixa em uma lâmina de vidro por uma fita Kapton para ser possível sua inserção no forno. d) cela inserida no forno já posicionado no microscópio e conectada com o sistema elétrico externo.....	165

## LISTA DE ESQUEMAS

Esquema 1. Síntese dos fenóis <b>9a-c</b> e <b>7a-c</b> derivados de 3,5-diarilisoaxazóis e 3,5-diarilisoxazolinas. ....	81
Esquema 2. Esterificação do ácido isoftálico para síntese das bananas derivadas de isoxazol. ....	82
Esquema 4. Síntese da banana derivada de isoxazol <b>11d</b> . ....	82
Esquema 5. Preparação dos fenóis derivados de isoxazol e isoxazolinas 3-alquil-5-arilsubstituídos. ....	85
Esquema 6. Síntese dos diésteres derivados de isoxazolinas 3-alquil-5-arilsubstituídas. ....	85
Esquema 7. Síntese dos diésteres derivados de isoxazol 3-alquil-5-arilsubstituídos. ....	86
Esquema 8. Preparação dos fenóis derivados de isoxazol e isoxazolinas 5-alquil-3-arilsubstituídos. ....	95
Esquema 9. Síntese dos isoftalatos derivados de isoxazolinas 5-alquil-3-arilsubstituídos. ....	95
Esquema 10. Síntese dos isoftalatos derivados de isoxazóis 5-alquil-3-arilsubstituídos. ....	97
Esquema 11. Preparação dos isoxazóis e isoxazolinas 3,5-diarilsubstituídos do grupo B1. ....	100
Esquema 12. Síntese da isoftalimina <b>35</b> derivada de isoxazolina 3,5-diarilsubstituída. ....	101
Esquema 13. Síntese da isoftalimina <b>36</b> derivada de isoxazol 3,5-diarilsubstituído. ....	101
Esquema 14. Preparação das aminas <b>41</b> e <b>43</b> derivadas de isoxazolina e isoxazol, respectivamente. ....	106
Esquema 15. Síntese da isoftalimina <b>44</b> derivada de isoxazolina. ....	107
Esquema 16. Síntese da isoftalimina <b>45</b> derivada de isoxazol. ....	107
Esquema 17. Preparação das aminas derivadas de isoxazolina e isoxazol 3-alquil-5-arilsubstituídos. ....	110
Esquema 18. Síntese das isoftaliminas <b>50a-b</b> derivadas de isoxazolinas 3-alquil-5-arilsubstituídas. ....	110
Esquema 19. Síntese das isoftaliminas <b>51a-b</b> derivadas de isoxazol 3-alquil-5-arilsubstituídos. ....	113
Esquema 20. Preparação das aminas derivadas de isoxazolinas e isoxazóis 5-alquil-3-arilsubstituídos. ....	114
Esquema 21. Síntese das isoftaliminas <b>56a-d</b> derivadas de isoxazolinas 5-alquil-3-arilsubstituídas. ....	118
Esquema 22. Síntese das isoftaliminas <b>57a-d</b> derivadas de isoxazóis 5-alquil-3-	

arilsubstituídos. ....	125
Esquema 23. Preparação das aminas derivadas de isoxazolinas e isoxazóis 5-perfluoroalquil-3-arilsubstituídos. ....	128
Esquema 24. Síntese das isoftaliminas <b>63a-b</b> derivadas de isoxazolinas 5-perfluoroalquil-3-arilsubstituídas. ....	129
Esquema 25. Síntese das isoftaliminas <b>63a-b</b> derivadas de isoxazóis 5-perfluoroalquil-3-arilsubstituídos. ....	131
Esquema 26. Preparação dos fenóis <b>69a-e</b> derivados de isoxazóis 3,5-diarilsubstituídos. ....	133
Esquema 27. Síntese dos ésteres cinâmicos <b>71a-f</b> derivados de isoxazóis 3,5-diarilsubstituídos. ....	133
Esquema 28. Reação de cicloadição de <b>71a</b> e suas várias possibilidades de arranjo. ....	135
Esquema 29. Preparação dos fenóis <b>76</b> e <b>80</b> derivados de isoxazolina e isoxazol, respectivamente. ....	139
Esquema 30. Síntese do composto <b>82</b> derivado de isoxazolina com a porção éster na posição 3 do anel. ....	140
Esquema 31. Síntese do composto <b>83</b> derivado de isoxazolina com a porção éster na posição 5 do anel. ....	143
Esquema 32. Síntese do composto <b>84</b> derivado de isoxazol com a porção éster na posição 3 do anel. ....	143
Esquema 33. Síntese do composto <b>85</b> derivado de isoxazol com a porção éster na posição 5 do anel. ....	145
Esquema 34. Reação de hidrogenólise para a síntese dos difenóis derivados de isoxazolina ( <b>86</b> ) e isoxazol ( <b>87</b> ). ....	148
Esquema 35. Síntese do diéster derivado de isoxazolina <b>88</b> . ....	149
Esquema 36. Síntese do diéster derivado de isoxazol <b>89</b> . ....	151
Esquema 37. Rota sintética geral para a obtenção das diaminas derivadas de isoxazol <b>93</b> e isoxazolina <b>92</b> . ....	157
Esquema 38. Síntese da diimina derivada de isoxazolina <b>94</b> . ....	157
Esquema 39. Síntese da diimina derivada de isoxazol <b>95</b> . ....	159

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Simetria dos tipos de fases líquido-cristalinas comuns e graus de liberdade translacional. Reproduzida com permissão da ref. 43.....	43
Tabela 2. Quadro esquemático mostrando as fases B1-B8, tipo de arranjo e suas propriedades.....	47
Tabela 3. Temperaturas de transição (°C) isoftaliminas <b>56a-d</b> . a: obtido por MOLP. b: obtido por DSC.....	119
Tabela 4. Temperaturas de transição (°C) no aquecimento para os compostos <b>57a-d</b> .....	127
Tabela 5. PF (°C) dos compostos <b>64a-b</b> .....	131
Tabela 6. Temperaturas de transição (°C) para os compostos <b>71a-f</b> .....	134
Tabela 7. Temperaturas de transição (°C) no resfriamento dos ésteres <b>84 e 85</b> . .....	146
Tabela 8. Temperaturas de transição (°C) no resfriamento dos diésteres <b>88 e 89</b> . .....	151
Tabela 9. Temperaturas de transição (°C) no resfriamento das bases de schiff <b>94 e 95</b> . .....	160

## LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

$\beta$	Hiperpolarizabilidade
$\delta$	Deslocamento Químico
$\lambda$	Comprimento de Onda
$\theta$	Ângulo
$\chi$	Susceptibilidade não-linear de segunda ordem
$\Delta n$	Diferença entre Índices de Refração
2D	2 Dimensões
3D	3 Dimensões
B1	Mesofase B1
B1 <sub>rev</sub>	B1 reversa
B1 <sub>revtilt</sub>	B1 reversa inclinada
B2	Mesofase B2
B3	Mesofase B3
B4	Mesofase B4
B5	Mesofase B5
B5 <sub>A</sub>	Mesofase B5 Antiferroelétrica
B5 <sub>F</sub>	Mesofase B5 Ferroelétrica
B6	Mesofase B6
B7	Mesofase B7
B8	Mesofase B8
BP	<i>Blue Phase</i>
B3LYP	Funcional de Becke, Lee, Yang e Parr
C	Capacitor
Ch	Mesofase Colestérica
CL	Cristais Líquidos
CLP	Cristais Líquidos Poliméricos
CLPC	Cristais Líquidos Polimérico Combinado
CLPCL	Cristais Líquidos Poliméricos de Cadeia Lateral
CLPCP	Cristais Líquidos Poliméricos de Cadeia Principal
Col	Mesofase Colunar

d	Distância
DC	<i>Dark Conglomerates</i>
DCC	<i>N,N</i> -Diciclohexilcarbodiimida
DCU	Diciclohexilureia
DFT	Teoria do Funcional da Densidade
DRLM	Microscopia de Luz Refletida Despolarizada
DMAP	4-Dimetilaminopiridina
DOBAMBC	(S)-metilbutil 4-(4-decilóxibenzilidenoamino)-cinamato
DSC	Calorimetria Diferencial de Varredura
EDC	Cloridrato de <i>N</i> -(3-Dimeilaminopropil)- <i>N'</i> -etilcarbodiimida
FSF	Filmes Livrementemente Suspensos
FLC	Cristal Líquido Ferroelétrico
FFTEM	Microscopia de Transmissão de Fratura Congelada
LCD	<i>Display</i> de Cristal Líquido
HNF	Nanofilamento Helicoidal
<i>I</i>	Intensidade
$I_0$	Intensidade Inicial
$I(t)$	Corrente Induzida
$I_c$	Corrente Capacitiva
$I_i$	Corrente Iônica
$I_p$	Corrente de Polarização Reversa
Iso	Estado Líquido Isotrópico
ITO	Óxido de Estanho e Índio
<i>J</i>	Constante de Acoplamento
MOLP	Microscopia Óptica de Luz Polarizada
$n_1$	Índice de Refração 1
$n_2$	Índice de Refração 2
$n_3$	Índice de Refração 3
$n_o$	Índice de Refração Ordinário
$n_e$	Índice de Refração Extraordinário
N	Mesofase Nemática

$N^*$	Nemática Quiral
$N_b$	Nemático biaxial
$N_{cyb}$	Mesofase Nemática com Clusters Cibotáticos
$N_{cybA}$	Mesofase Nemática com Clusters Cibotáticos do tipo SmA
$N_{cybC}$	Mesofase Nemática com Clusters Cibotáticos do tipo SmC
NMM	<i>N</i> -Metilmorfolina
$N_{TB}$	Mesofase Nemática <i>Twist-Bend</i>
$N_u$	Nemático Uniaxial
P	Polarização Induzida
ppm	Parte por Milhão
$P_s$	Polarização Espontânea
q	Vetor de Espalhamento
$q_{  }$	Vetor de Espalhamento Paralelo
$q_{\perp}$	Vetor de Espalhamento Perpendicular
R	Resistor
RMN de $^1H$	Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio
RMN de $^{13}C$	Ressonância Magnética Nuclear de Carbono 13
SAXS	<i>Small Angle X-Ray Scatering</i>
SHG	Geração de Segundo Harmônico
Sm	Mesofase Esmética
SmA	Esmética A
SmAP	Esmética A Polar
SmAP <sub>R</sub>	Esmética A Polar Randômica
SmC	Esmética C
SmC*	Esmética C quiral
SmCa	Esmético C anticlínico
SmCaP <sub>A</sub>	Esmética C anticlínica Polar Antiferroelétrica
SmCaP <sub>F</sub>	Esmética C anticlínica Polar Ferroelétrica
SmC <sub>G</sub>	Esmética C Geral
SmCP	Esmética C Polar
SmCP <sub>A</sub>	Esmética C Polar Antiferroelétrica
SmCP <sub>F</sub>	Esmética C Polar Ferroelétrica
SmCs	Esmético C sinclínico

SmCsP <sub>A</sub>	Esmética C sinclínica Polar Antiferroelétrica
SmCsP <sub>F</sub>	Esmética C sinclínica Polar Ferroelétrica
SmXP <sub>F</sub>	Mesofase Esmética não determinada Polar Ferroelétrica
SSFLC	Cristal Líquido Ferroelétrico de Superfície Estabilizada
T <sub>c</sub>	Temperatura de Curie
T <sub>g</sub>	Temperatura de Transição Vítrea
TGB	<i>Twist Grain Boundary</i>
THF	Tetrahidrofurano
WAXS	<i>Wide Angle X-Ray Scatering</i>
XRD	Difração de Raios X



# SUMÁRIO

<b>INTRODUÇÃO .....</b>	<b>29</b>
<b>OBJETIVOS .....</b>	<b>32</b>
<b>OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....</b>	<b>32</b>
<b>CAPÍTULO 1. CRISTAIS LÍQUIDOS E SUAS PROPRIEDADES.....</b>	<b>34</b>
<b>1.1 CRISTAIS LÍQUIDOS.....</b>	<b>34</b>
1.1.1 <i>CRISTAIS LÍQUIDOS TERMOTRÓPICOS, LIOTRÓPICOS E POLIMÉRICOS.....</i>	34
1.1.2 <i>CRISTAIS LÍQUIDOS CALAMÍTICOS, DISCÓTICOS E DE ARQUITETURA NÃO CONVENCIONAL.....</i>	37
1.1.3 <i>ANISOTROPIA DIELETRICA E BIRREFRINGÊNCIA .....</i>	40
<b>1.2 CRISTAIS LÍQUIDOS FERROELÉTRICOS.....</b>	<b>42</b>
1.2.1 <i>FERROELETRICIDADE .....</i>	42
1.2.2 <i>CRISTAIS LÍQUIDO FERROELÉTRICOS DE MOLÉCULAS QUIRAIS.....</i>	43
1.2.3 <i>CRISTAIS LÍQUIDOS FERROELÉTRICOS DE MOLÉCULAS AQUIRAS.....</i>	46
<b>1.3 CRISTAIS LÍQUIDOS BANANA.....</b>	<b>47</b>
1.3.1 <i>MESOFASE B1.....</i>	48
1.3.2 <i>MESOFASE B2.....</i>	49
1.3.3 <i>MESOFASE B3.....</i>	52
1.3.4 <i>MESOFASE B4.....</i>	53
1.3.5 <i>MESOFASE B5.....</i>	55
1.3.6 <i>MESOFASE B6.....</i>	56
1.3.7 <i>MESOFASE B7.....</i>	57
1.3.8 <i>MESOFASE B8.....</i>	59
1.3.9 <i>MESOFASES OPTICAMENTE ISOTRÓPICAS (DARK CONGLOMERATES).....</i>	60
<b>1.4 DESENHO E SÍNTESE DE MOLÉCULAS COM ESTRUTURA NA FORMA DE BANANA.....</b>	<b>62</b>
<b>CAPÍTULO 2. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO E ANÁLISE .....</b>	<b>66</b>
<b>2.1 MICROSOPIA ÓPTICA DE LUZ POLARIZADA .....</b>	<b>66</b>
<b>2.2 CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA.....</b>	<b>68</b>
<b>2.3 DIFRAÇÃO DE RAIOS X .....</b>	<b>69</b>
<b>2.4 VOLTAGEM TRIANGULAR .....</b>	<b>73</b>
<b>2.5 GERAÇÃO DE SEGUNDO HARMÔNICO .....</b>	<b>76</b>
<b>2.6 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO DE FRATURA CONGELADA .....</b>	<b>77</b>
<b>2.7 MICROSCOPIA DE LUZ REFLETIDA DESPOLARIZADA.....</b>	<b>78</b>
<b>CAPÍTULO 3. ISOFTALATOS DERIVADOS DE ISOXAZÓIS E ISOXAZOLINAS: GRUPO 1A.....</b>	<b>81</b>
<b>3.1 GRUPO 1A1 - ISOFTALATOS DERIVADOS DE 3,5-DIARILISOXAZÓIS E ISOXAZOLINAS .....</b>	<b>81</b>
<b>3.2 GRUPO 1A2 - ISOFTALATOS DERIVADOS DE 3-ALQUIL-5-ARILISOXAZÓIS E ISOXAZOLINAS .....</b>	<b>84</b>
<b>3.3 GRUPO 1A3 - ISOFTALATOS DERIVADOS DE 5-ALQUIL-3-ARILISOXAZÓIS E ISOXAZOLINAS .....</b>	<b>95</b>
<b>CAPÍTULO 4. ISOFTALIMINAS DERIVADAS DE ISOXAZÓIS E ISOXAZOLINAS: GRUPO 1B.....</b>	<b>100</b>
<b>4.1 GRUPO 1B1 - ISOFTALIMINAS DERIVADAS DE 3,5-DIARILISOXAZÓIS E ISOXAZOLINAS .....</b>	<b>100</b>
<b>4.2 GRUPO 1B2 - ISOFTALIMINAS DERIVADAS DE 3-ALQUIL-5-ARILISOXAZÓIS E ISOXAZOLINAS .....</b>	<b>109</b>
<b>4.3 GRUPO 1B3 - ISOFTALIMINAS DERIVADAS DE 5-ALQUIL-3-ARILISOXAZÓIS E ISOXAZOLINAS .....</b>	<b>114</b>

<b>CAPÍTULO 5. 3,5-DIARILISOXAZÓIS E 3,5-DIARILISOXAZOLINAS NÃO-SIMÉTRICOS: GRUPO 2A.....</b>	<b>133</b>
5.1 GRUPO 2A1 - ÉSTERES CINÂMICOS DERIVADOS DE ISOXAZOL E ISOXAZOLINA.....	133
5.2 GRUPO 2A2 - ÉSTERES DERIVADOS DE FENÓIS DE ISOXAZOL E ISOXAZOLINA.....	139
<b>CAPÍTULO 6. 3,5-DIARILISOXAZÓIS E 3,5-DIARILISOXAZOLINAS SIMÉTRICOS: GRUPO 2B.....</b>	<b>148</b>
6.1 GRUPO 2B1 - ÉSTERES SIMÉTRICOS DERIVADOS DE ISOXAZOL E ISOXAZOLINA .....	148
6.2 GRUPO 2B2 - IMINAS SIMÉTRICAS DERIVADAS DE ISOXAZOL E ISOXAZOLINA .....	156
<b>CONCLUSÕES .....</b>	<b>162</b>
<b>PARTE EXPERIMENTAL.....</b>	<b>164</b>
REAÇÃO DE ALQUILAÇÃO .....	166
REAÇÃO DE OXIMAÇÃO .....	167
REAÇÃO DE CICLOADIÇÃO [3+2] 1,3-DIPOLAR .....	169
REAÇÃO DE OXIDAÇÃO.....	171
REAÇÃO DE DESPROTEÇÃO .....	173
REAÇÃO DE HIDROGENÓLISE .....	176
REAÇÃO DE ESTERIFICAÇÃO .....	177
REAÇÃO DE OLEFINAÇÃO DE WITTIG.....	181
REAÇÃO DE ALQUILAÇÃO .....	186
REAÇÃO DE REDUÇÃO DO GRUPO NITRO .....	189
REAÇÃO DE ADIÇÃO DE AMINA .....	193
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>215</b>
<b>APÊNDICES.....</b>	<b>231</b>
ÍNDICE DE ESTRUTURAS.....	231
TERMOGRAMAS DE DSC.....	242
ESPECTROS DE RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR .....	251
<b>ANEXOS .....</b>	<b>371</b>
ARTIGO PUBLICADO .....	371
PERMISSÕES PARA UTILIZAÇÃO DE IMAGENS E PUBLICAÇÕES.....	383

## INTRODUÇÃO

O conceito de *soft matter* tem se destacado em termos de desenvolvimento tecnológico pela versatilidade de aplicações que possuem os materiais com tal propriedade, pois estes combinam características de flexibilidade e complexidade.<sup>1</sup> Dos diversos tipos de “matéria macia”, os cristais líquidos exibem o maior número de diferentes tipos de organização.<sup>2</sup> Eles são incluídos nessa classe por apresentarem certo grau de organização de um sólido combinado com a fluidez de um líquido, a mesma razão pela qual são denominados cristais líquidos.

Durante os últimos anos, muitos compostos contendo moléculas na forma de banana têm sido sintetizados por todo o mundo, com intuito de investigar suas estruturas, bem como outras propriedades físicas de suas mesofases.<sup>3–9</sup> Isso por que em mesofases esmélicas lamelares as moléculas curvas são polares e empacotam na direção da dobra. O empacotamento polar gera uma polarização macroscópica nas camadas esmélicas (Figura 1) com características físicas tais como propriedades ferro e antiferroelétricas<sup>10</sup>, que são propriedades de interesse em aplicações como em memórias de acesso aleatório ferroelétricas não voláteis.<sup>11</sup>

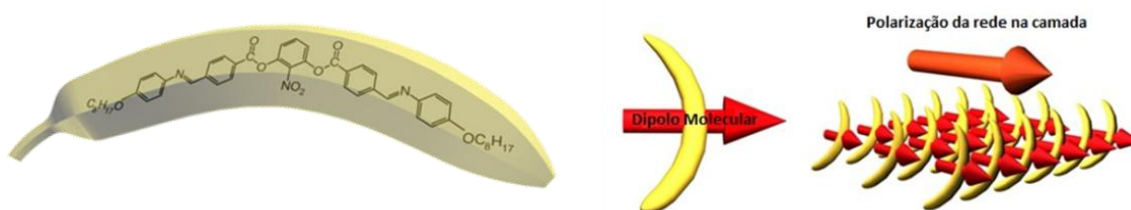


Figura 1. Molécula na forma de banana e representação da polarização macroscópica na camada esmélica.

Nas mesofases SmC polares (SmCP) a estrutura macroscópica ainda pode apresentar quiralidade dependendo da inclinação das moléculas em cada uma das camadas. Embora um grande número de diferentes estruturas de mesógenos curvos tenham sido reportadas<sup>7,12,13</sup>, apenas algumas delas possuem quiralidade nas suas estruturas moleculares.<sup>14–16</sup>

Essa quiralidade se deve a direção da polarização, onde a inclinação nas mesofases SmCP define um sentido preferencial de rotação dessas moléculas (regra da mão direita ou esquerda) quando submetidas à um campo elétrico externo (Figura 2).<sup>17</sup>

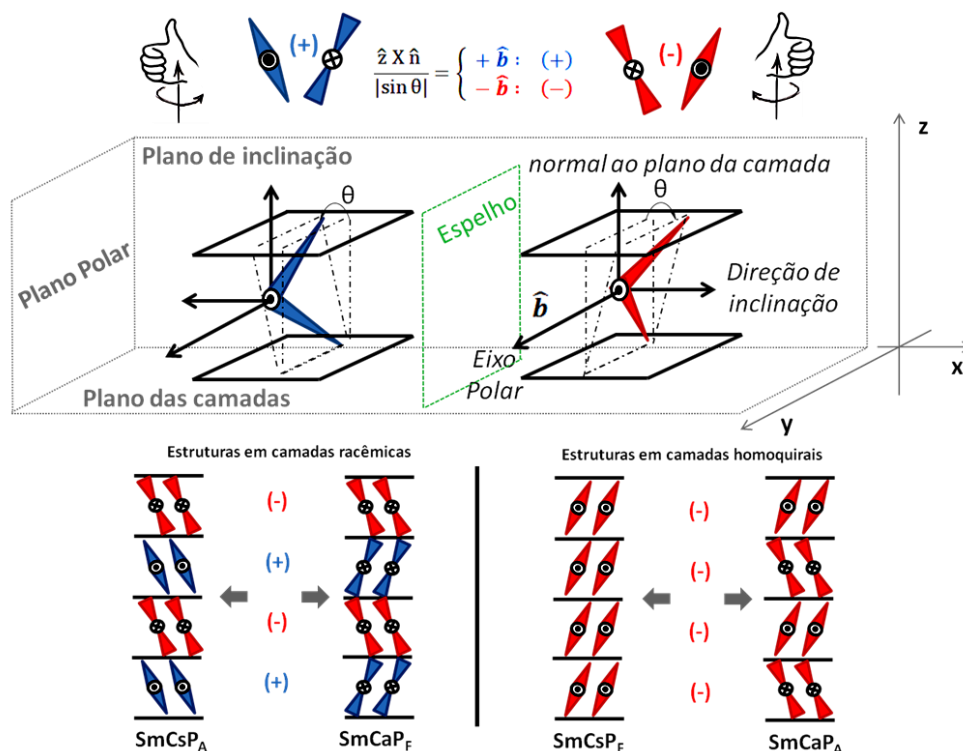


Figura 2. Quiralidade macroscópica induzida por mesofases SmCP.

Além das propriedades de polarização espontânea e quiralidade macroscópica, moléculas do tipo banana tem sido bastante avaliadas com relação à propriedade de susceptibilidade não-linear de segunda ordem.<sup>18</sup> Essa propriedade está diretamente relacionada com o vetor de polarização  $\beta$  resultante em cada molécula. Cristais líquidos curvos apresentam polarização resultante maior do que aqueles em formato de bastão (Figura 3), devido aos braços mesogênicos dessas moléculas serem arquitetados de forma que se tenha uma polarização na direção do núcleo curvo. Esse aumento de polarização leva a materiais com uma melhora na propriedade de geração de segundo harmônico, características de materiais de interesse em óptica não-linear.

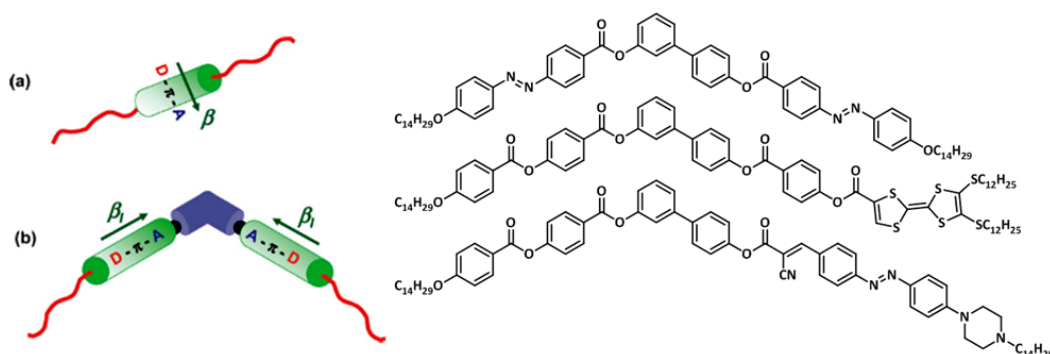


Figura 3. Polarização em mesógenos a) calamíticos e b) curvos. Moléculas que apresentam alta susceptibilidade não-linear de segunda ordem.<sup>18</sup> Reproduzida com permissão da ref. 18.

A incorporação de porções heterocíclicas como unidades centrais ou como braços mesogênicos em cristais líquidos termotrópicos pode resultar em grandes mudanças em suas propriedades físicas e mesomórficas, porque eles possuem heteroátomos mais polarizáveis, como átomos de nitrogênio, oxigênio e enxofre.<sup>19</sup> Cristais líquidos baseados em derivados substituídos de 2,5-diaril-1,3,4-oxadiazóis têm sido consideravelmente estudados devido a suas estabilidade térmica e química.<sup>20</sup> Estes derivados apresentam núcleo mesogênico do tipo *boomerang*, pois seu núcleo não linear (Figura 4) apresenta um ângulo na ligação exocíclica do heterociclo dissustituído de aproximadamente 134°.<sup>21</sup>

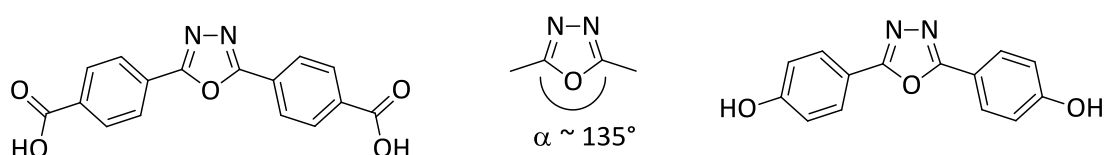




Figura 4. Núcleo oxadiazol 2,5-dissustituído.

Diferentemente dos 1,3,4-oxadiazóis, isoxazolinas e isoxazóis são heterociclos não simétricos, mas que também são interessantes na síntese de cristais líquidos do tipo banana, pela curvatura que esses anéis de cinco membros apresentam. No entanto, nenhum desses últimos tem sido reportado na literatura como indutor de mesofases polares. Além disso, a utilização de heterociclos como braços mesogênicos na síntese de cristais líquidos banana tem sido pouco estudada e, por consequência, os efeitos ímpares que podem ser obtidos pela grande polaridade do anel isoxazol e isoxazolina na incorporação dessas estruturas curvas.

## OBJETIVOS

Sintetizar e caracterizar novos materiais líquido-cristalinos em forma de banana, contendo como núcleo central e/ou lateral os heterociclos isoxazol e isoxazolina e avaliar suas propriedades mesomórficas e eletro-ópticas, para possível aplicação em dispositivos eletrônicos.

### Objetivos específicos

- Síntese de dois grandes grupos de moléculas (Figura 5);
- Grupo 1 - Heterociclos isoxazol e isoxazolina conectados ao núcleo central com inversão da orientação dos anéis.
    - Núcleo A - Isoftalato 
    - Núcleo B - Isoftalimina 
  - Grupo 2 - Heterociclos isoxazol e isoxazolina como núcleo central, com grupos laterais simétricos e não-simétricos.

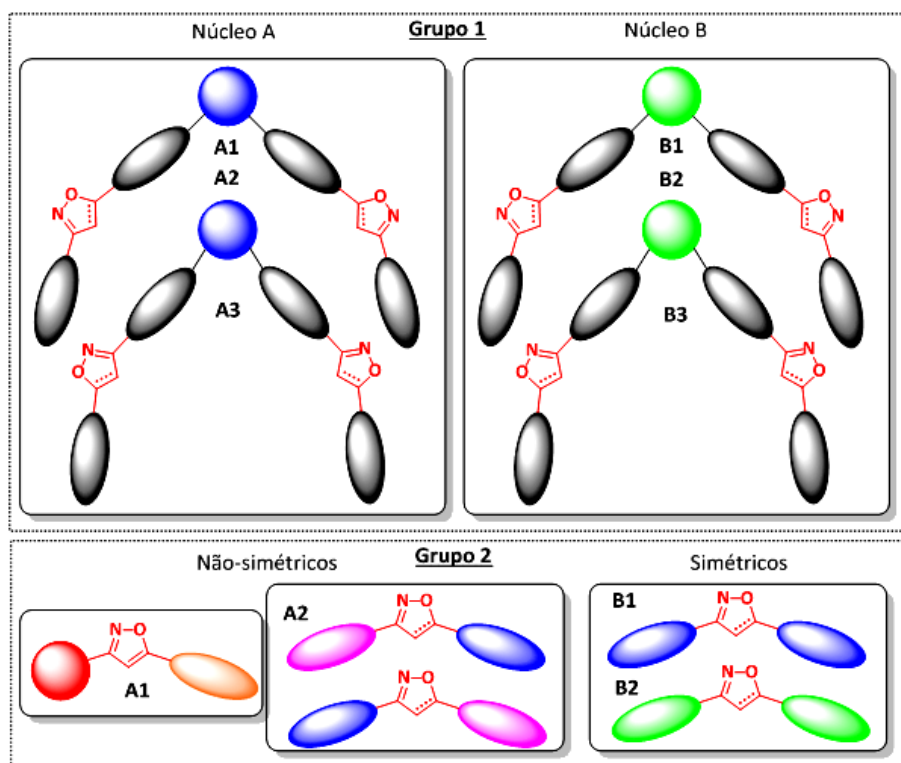


Figura 5. Representação genérica dos diferentes novos grupos de moléculas líquido-cristalinas.

- Caracterização de todos os compostos por técnicas de ressonância magnética nuclear, calorimetria diferencial de varredura e microscopia ótica de luz polarizada;
- Caracterização eletro-óptica por voltagem triangular;
- Caracterização estrutural por análises de raios x em uma e duas dimensões;



**CRISTAIS LÍQUIDOS E SUAS PROPRIEDADES**

## CAPÍTULO 1. CRISTAIS LÍQUIDOS E SUAS PROPRIEDADES

### 1.1 Cristais Líquidos

---

Os cristais líquidos (CL) são materiais que exibem uma fase intermediária entre o sólido e o líquido. Essa fase intermediária é chamada de mesofase (ou fase líquido-cristalina), e é geralmente encontrada em certa classe de moléculas orgânicas. Esses materiais são divididos em dois grandes grupos, os CL termotrópicos e liotrópicos. O CL liotrópico tem sua mesofase induzida por um meio solvente, que em tal concentração ainda pode variar com a temperatura. O CL termotrópico apresenta comportamento mesomórfico apenas pela variação de temperatura.

A data que marca a descoberta dos cristais líquidos é 1888, ano em que o botânico Friedrich Reinitzer publicou seu trabalho<sup>22</sup> "Contribuições para a compreensão do colesterol" (*Beiträge zur Kenntniss des Cholesterins*), no qual ele relatou a observação de dois pontos de fusão para o benzoato de colesterila. Reinitzer observou que essa substância passava de sólido para um líquido turvo a 145,5°C e que se tornava um líquido translúcido na temperatura de 178,5°C (mais tarde chamado de ponto de clareamento).

Intrigado com este comportamento, Reinitzer enviou uma carta ao físico Otto Lehmann, que trabalhava no desenvolvimento de microscópios óticos com luz polarizada, pedindo confirmações de suas observações. Ao analisar as amostras de Reinitzer, Lehmann observou que na fase em que o líquido era turvo a substância era homogênea e que sob o efeito da luz polarizada comportava-se como um cristal. Lehmann em 1889, em seu trabalho<sup>23</sup> "Sobre cristais que fluem" (*Über fließende Krystalle*), introduziu o termo que hoje adotamos como Cristal Líquido (CL).

#### 1.1.1 Cristais líquidos termotrópicos, liotrópicos e poliméricos

Os materiais líquido cristalinos são divididos em grandes classes que estão relacionadas com as propriedades que fazem com que tal material apresente mesofase (temperatura ou concentração) e subdivididos pelas características estruturais dos mesmos (por exemplo, polímeros, cristais líquidos iônicos e quasi-cristais líquidos).

Em geral, um dos aspectos estruturais necessários para se obter cristais líquidos termotrópicos é a existência de um núcleo rígido central, que é



responsável pela anisotropia e rigidez do sistema, no qual estejam ligadas porções que confiram flexibilidade ao sistema, como cadeias alquílicas (Figura 6).

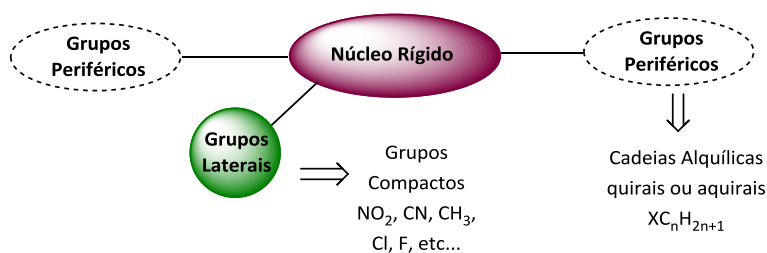


Figura 6. Requisitos estruturais necessários para a obtenção de um LC termotrópico.

Além disso, os grupos laterais são importantes, embora não sejam requisito básico para indução de mesofases, pois reduzem e modulam as faixas de temperaturas de transição.

Os cristais líquidos liotrópicos são formados pela dissolução de surfactantes em um solvente (geralmente água). Surfactantes são materiais anfifílicos que consistem em moléculas formadas por uma cabeça polar e cadeias alquílicas apolares (Figura 7).

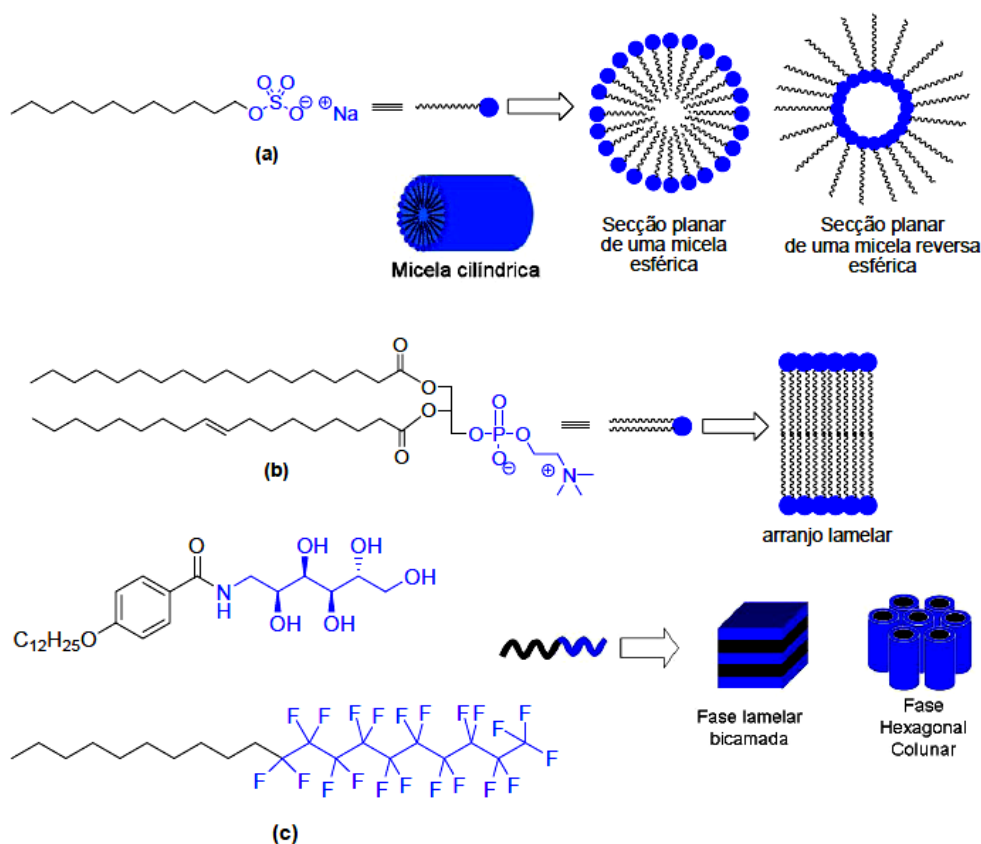


Figura 7. Estruturas de alguns compostos anfifílicos indutores de fases liotrópicas. (a) Representação de micela, micela inversa e micela cilíndrica. (b) Arranjo lamelar bicamada e (c) Fase lamelar e hexagonal colunar.<sup>24</sup>

Em solução aquosa elas podem se auto-montar em vários agregados ordenados, que são unidades fundamentais na indução do comportamento líquido-cristalino, tais como micelas esféricas, micelas cilíndricas e bicamadas lamelares, dependendo da estrutura molecular ou do ambiente. As moléculas podem formar micelas reversas em solventes orgânicos devido à interação das cadeias alquílicas com o solvente apolar.

Os cristais líquidos poliméricos são materiais constituídos de monômeros contendo grupos mesogênicos, embora o tipo de mesofase apresentada pelo polímero não necessariamente seja o mesmo que o do monômero. Mesógenos de baixa massa molecular podem ser usados como monômeros na síntese de cristais líquidos poliméricos (CLP).<sup>25</sup>

Dependendo da posição em que o grupo mesogênico é inserido, isto é, se ele faz parte da cadeia principal ou é um grupo lateral, os CLPs podem ser subdivididos em dois tipos (Figura 8), definidos como cristais líquidos poliméricos de cadeia principal (CLPCP) e cristais líquidos poliméricos de cadeia lateral (CLPCL). Um terceiro tipo de CLP pode ser obtido pela inserção de ambos os tipos, o qual é conhecido como cristal líquido polimérico combinado (CLPC).

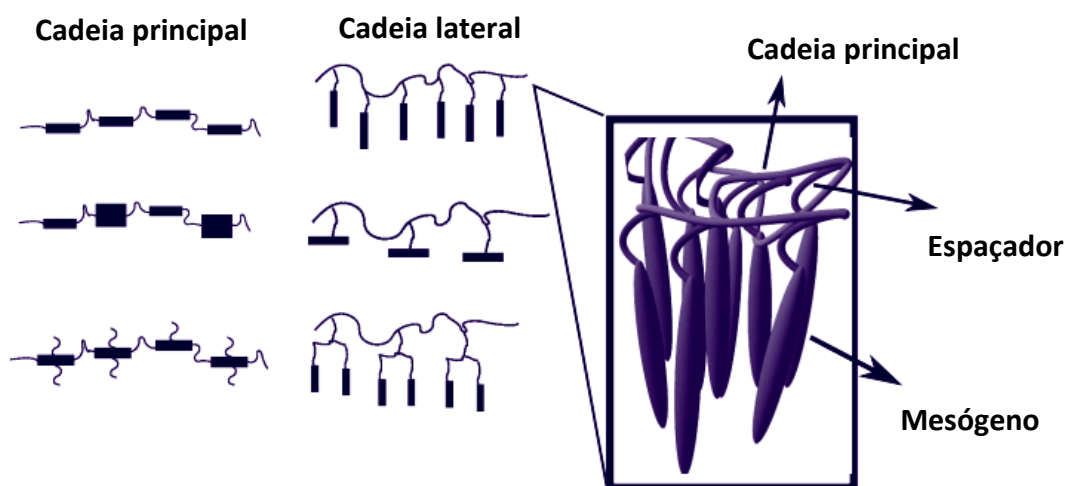


Figura 8. Estrutura de um CLPCP e CLPCL.

A combinação de propriedades mecânicas dos polímeros com as propriedades eletro-ópticas e ótico não-lineares dos cristais líquidos oferecem possibilidades interessantes tanto do ponto de vista tecnológico quanto puramente científico.<sup>26-30</sup>

Existe ainda uma nova divisão dentro dessas grandes categoria, que se dá de acordo com a forma do núcleo rígido dessas estruturas. As arquiteturas convencionais são aquelas que se apresentam em forma de bastão (mesógenos calamíticos) e em forma de disco (mesógenos discóticos), as formas que desviam das últimas são chamadas de não-convencionais.

### 1.1.2 Cristais líquidos calamíticos, discóticos e de arquitetura não convencional

Em geral, cristais líquidos calamíticos termotrópicos apresentam as mesofases nemática (N) e esmética (Sm). Algumas mesofases são características de compostos quirais, dentre elas a colestérica (Ch), ou nemática quiral (N\*), e a *blue phase* (BP). Além disso, na transição entre mesofase nemática quiral e esmética quiral algumas vezes é observada a mesofase *twist grain boundary* (TGB), que é uma frustração das camadas esmélicas devido ao tipo de arranjo helicoidal herdado da fase N\*.<sup>31,32</sup> Na fase nemática, todas as moléculas se orientam na mesma direção. Esta é a fase que mais se aproxima do líquido isotrópico e, devido à baixa viscosidade, são os mais utilizados em *displays* de cristal líquido (LCDs). Já na fase esmética, o arranjo se dá em camadas, embora não exista ordem posicional dentro de cada uma delas. Dentro dessa classe, existem ainda as esmélicas inclinadas (Figura 9). As fases esmélicas mais comuns são a SmA, com arranjo molecular perpendicular à camada e a SmC, com seu arranjo inclinado com relação ao plano da camada. Se tem um especial interesse na mesofase SmC pois ela pode apresentar propriedades polares quando composta por moléculas quirais, sendo designada por SmC\*, as quais podem levar à formação de cristais líquidos ferroelétricos e antiferroelétricos, materiais de interesse na fabricação de *displays* devido à sua resposta eletro-óptica extremamente rápida na presença de um campo elétrico.

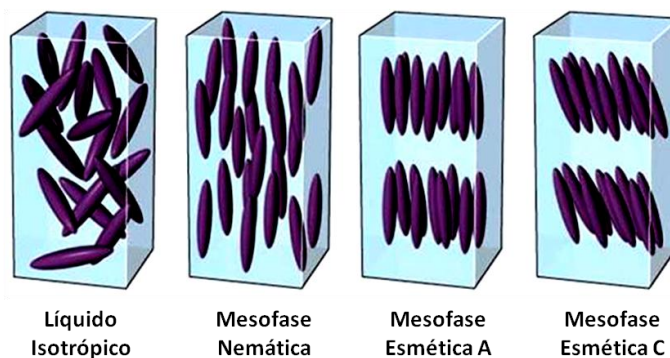


Figura 9. Representação do arranjo das moléculas nas fases líquida, nemática, SmA e SmC.

Além das mesofases esméticas existem outras mesofases que se aproximam ainda mais da organização de um cristal. Essas mesofases, às vezes chamadas de cristal desorganizado, se caracterizam por terem ordem posicional e orientacional de longo alcance dentro das camadas, e ainda são subdivididas em outros dois grupos, onde um deles é caracterizado pela perda da liberdade de rotação em torno do eixo molecular. A Figura 10 mostra um quadro esquemático do arranjo estrutural das moléculas, visto por dois ângulos diferentes, e a mesofase correspondente.

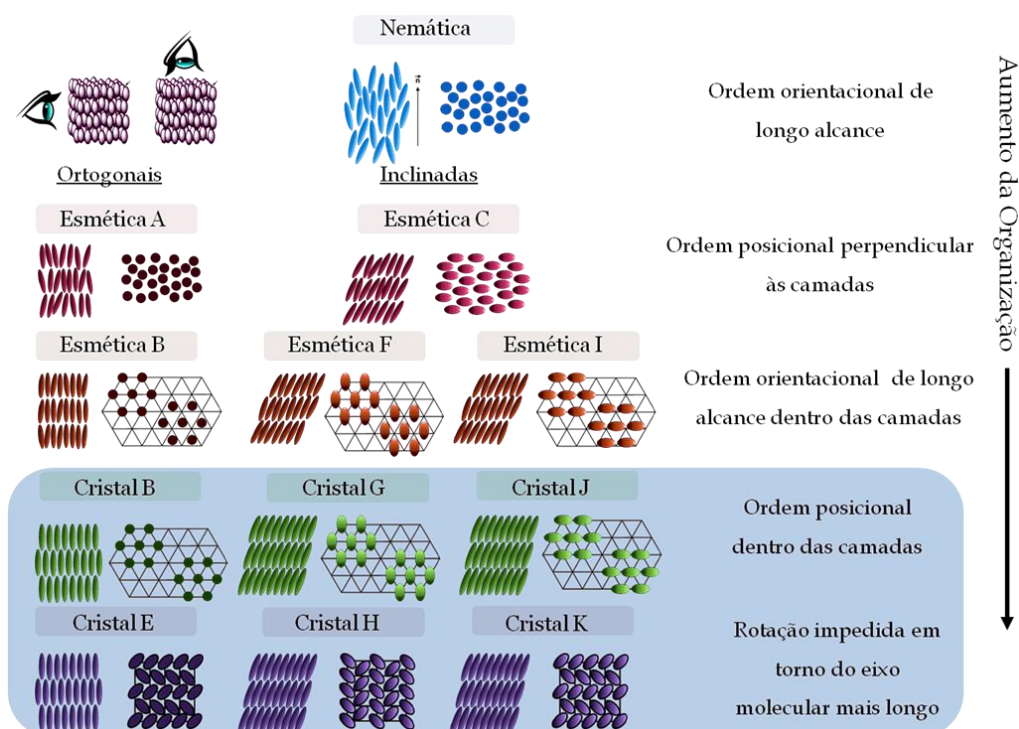


Figura 10. Quadro esquemático mostrando as mesofases de sistemas calamíticos.

Moléculas discóticas são tipicamente constituídas de um núcleo aromático policíclico em forma de disco, com cadeias alifáticas ligadas ao seu redor (Figura 11).

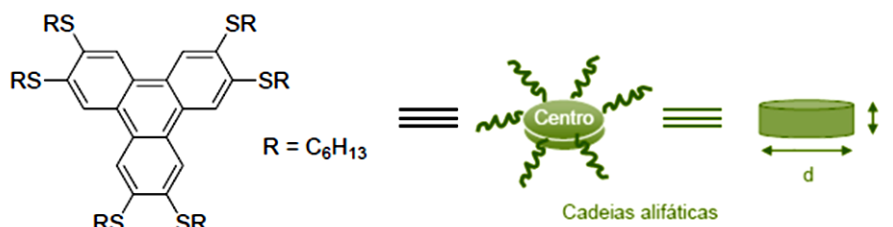


Figura 11. Exemplo de uma molécula de LC discótico.

Devido às interações do tipo  $\pi-\pi$ , interações dipolar ou quadrupolar e interações de Van der Waals entre as cadeias alquílicas terminais, compostos que apresentam essa geometria tem a propriedade de se auto-montar em

colunas, levando à formação de mesofases conhecidas como colunares (Col), as quais podem assumir diferentes estruturas (Figura 12).

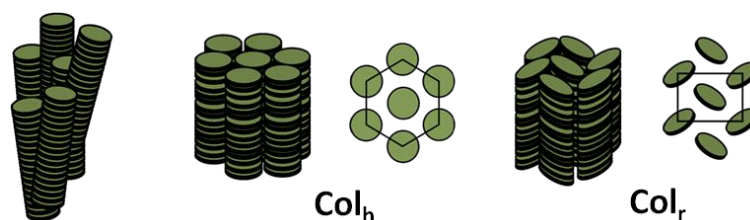


Figura 12. Diferentes arranjos de moléculas discóticas que levam à formação de mesofases colunares distintas.

Do ponto de vista de aplicação em dispositivos eletrônicos, pode-se dizer que sistemas calamíticos são mais interessantes do que sistemas discóticos, pois as estruturas bidimensionais formadas nas mesofases esmécticas são mais importantes para a homogeneidade em filmes em nanoescala do que as estruturas colunares unidimensionais provenientes de moléculas discóticas.

Cristais líquidos com formas não convencionais são aqueles em que a sua estrutura anisotrópica se desvia das formas clássicas discótica e calamítica. Algumas dessas moléculas exibem mesofases com morfologias não usuais, que às vezes combinam organização lamelar e colunar.<sup>33,34</sup> Dendrímeros, moléculas com núcleo curvo, polícatenares e oligômeros são exemplos dessa classe<sup>2,35–37</sup> (Figura 13).

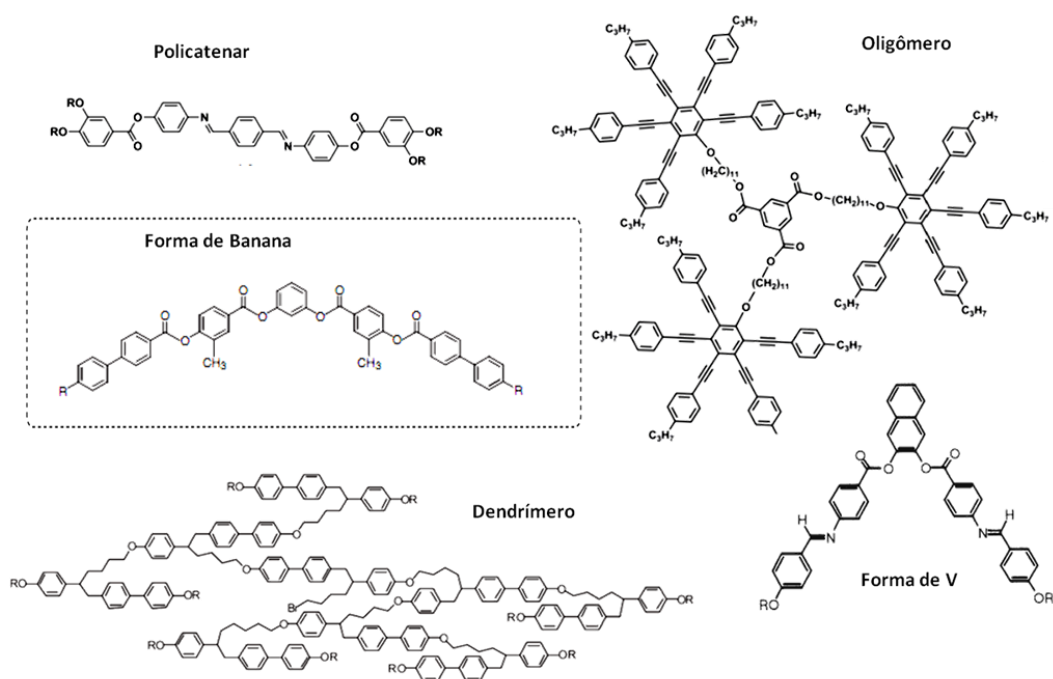


Figura 13. Exemplos de materiais líquido-cristalinos com arquitetura não convencional. R = Cadeias longas alifáticas.

Das geometrias moleculares não convencionais conhecidas por possuírem propriedades líquido-cristalinas, moléculas do tipo banana têm recebido grande atenção científica desde a observação de que alguns destes compostos aquirais podem formar mesofases com características ferroelétricas, propriedades até então inerentes de cristais líquidos contendo centro assimétrico.<sup>3-5</sup>

### 1.1.3 Anisotropia dielétrica e birrefringência

Qualquer molécula, exceto aquela que apresenta uma forma perfeitamente esférica, possui anisotropia na sua polarizabilidade molecular. A polarizabilidade microscópica da molécula é refletida macroscopicamente na sua constante dielétrica. Materiais que possuem ordem orientacional possuem diferentes constantes dielétricas dependendo da direção com respeito a direção de orientação média das moléculas, sendo tal característica definida como anisotropia dielétrica.<sup>38</sup>

Para uma luz que se propaga em um meio opticamente anisotrópico, os índices de refração são diferentes dependendo da direção de propagação e da direção de oscilação da onda eletromagnética (direção da polarização) da luz. Para um dado elipsoide esférico ou ao longo do eixo óptico do mesmo, a luz com qualquer direção de polarização se propaga na mesma velocidade. A anisotropia geométrica definida pelo elipsóide (Figura 14) estará relacionada com a propagação da onda eletromagnética que interage com a estrutura.

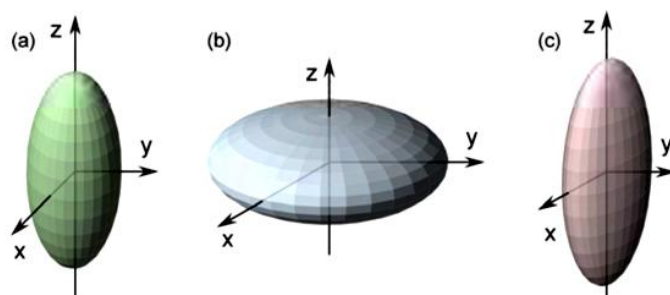


Figura 14. Elipsóides indicados a) uniaxial positivo b) uniaxial negativo c) biaxial.

A seção transversal de um dado elipsoide com o plano normal de direção da propagação da luz representa os índices de refração para a luz. Em um meio birrefringente uniaxial existem dois índices de refração diferentes, conhecidos como  $n_o$  e  $n_e$ , que são os índices de refração devido ao percurso dos raios ordinário e extraordinário, respectivamente, que experimentam velocidades diferentes de propagação em um meio anisotrópico. Isso acontece



porque o campo elétrico da luz incidente tem interações diferentes quando percorre o eixo óptico ou outra direção qualquer, justamente pela anisotropia elétrica do meio. Já em um meio biaxial existem dois eixos ópticos, fazendo com que existam três índices de refração distintos,  $n_1$ ,  $n_2$  e  $n_3$ . Além disso, uma luz que é linearmente polarizada ao interagir com um meio anisotrópico, quando a direção de incidência não coincide com o eixo óptico, se torna circularmente polarizada (Figura 15), devido a diferença de fase entre os raios que viajam na mesma direção de propagação.

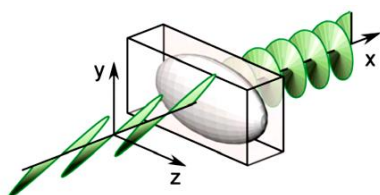


Figura 15. Uma luz linearmente polarizada se torna circularmente polarizada quando passa por um meio anisotrópico.

A intensidade da luz incidente após passar pelo meio anisotrópico é dada pela equação:

$$I = I_0 \sin^2(2\theta) \sin^2 \frac{\pi d \Delta n}{\lambda} \quad (1)$$

onde  $\theta$  é o ângulo entre a direção da polarização da luz incidente e o eixo lento do meio,  $I_0$  é a intensidade inicial,  $d$  a espessura do meio,  $\Delta n$  a diferença de índice de refração ao longo do eixo rápido e lento e  $\lambda$  o comprimento de onda. Uma vez que a intensidade da luz transmitida é diferente dependendo do comprimento de onda, um material birrefringente exibe uma cor de birrefringência sob a radiação de luz branca quando os polarizadores são cruzados.

Essa propriedade encontrada nos cristais líquidos é muito importante, uma vez que se pode usar a luz polarizada com a amostra entre polarizados cruzado para observação das suas imagens, onde através do padrão de texturas observadas podem ser feitas afirmações sobre a natureza das mesofases.

## 1.2 Cristais Líquidos Ferroelétricos

### 1.2.1 Ferroeletricidade

Materiais piroelétricos possuem a característica de exibir polarização elétrica espontânea, em um intervalo de temperatura, mesmo sem a presença de um campo elétrico.<sup>39</sup> Os materiais ferroelétricos são um subgrupo desta classe, e são assim classificados aqueles compostos que podem ter tal polarização espontânea revertida com a aplicação de um campo elétrico externo.<sup>40</sup> Essa propriedade foi descoberta nos sais de Rochelle ( $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) em 1920 por Valasek.<sup>41</sup>

Quando a maioria dos materiais é polarizado pela aplicação de um campo elétrico, a polarização induzida ( $P$ ) é proporcional ao campo externo aplicado, assim  $P$  é uma função linear e nesse caso chamada de polarização dielétrica (fenômeno utilizado na carga de capacitores com materiais dielétricos). Nos materiais paraelétricos a função de polarização em função do campo é não linear, dessa forma a permissividade elétrica  $\epsilon$  (que é a inclinação da curva  $P \times E$ ) não é mais constante como no caso dos dielétricos. Já os materiais ferroelétricos possuem uma polarização espontânea mesmo na ausência do campo, sendo caracterizados por uma histerese (Figura 16), similar àquelas observadas para materiais ferromagnéticos (os quais já eram conhecidos antes da descoberta da ferroeletricidade).

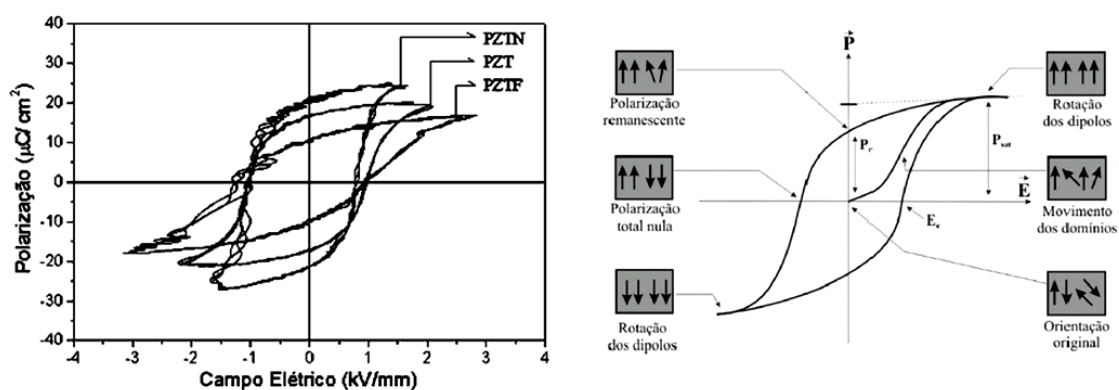


Figura 16. Exemplo de curva de histerese ferroelétrica para materiais cerâmicos.<sup>42</sup>

As fases paraelétricas são a transição de uma fase ferroelétrica que ocorre acima de uma certa temperatura, chamada de temperatura de Curie ( $T_c$ ). Um requisito para que um material exiba ferroeletricidade é a sua assimetria. A ferroeletricidade só deve existir em compostos que pertençam à grupos pontuais que não apresentem centro de inversão. Assim, a fase





Os argumentos de simetria para a formação de mesofases ferroelétricas foram introduzidos por Meyer e colaboradores, juntamente com a síntese de novos materiais e demonstração de tais propriedades.<sup>44</sup> Meyer percebeu que as fases SmC poderiam perder sua simetria de inversão pela introdução de um centro assimétrico. Dessa forma, a quebra da simetria nas mesofases SmC de compostos quirais (SmC\*) se dá pela perda dos planos de reflexão e do centro de inversão quando se incorpora pelo menos um carbono assimétrico na estrutura.<sup>45</sup> Meyer relembra ainda que a quiralidade é a responsável pela torção espontânea de cristais líquidos colestéricos (que são as mesofases nemática de moléculas quirais). A energia associada a essas complexidades estruturais pode ser grande o bastante para prevenir o aparecimento de uma simetria polar ao longo do vetor diretor nas fases colestéricas. Ainda, para que a molécula quiral apresente polarização espontânea na fase líquido-cristalina a mesofase deve ser inclinada.

No mesmo trabalho Meyer publicou os primeiros resultados experimentais demonstrando a polarização observável em um cristal líquido ferroelétrico (FLC) (Figura 18).

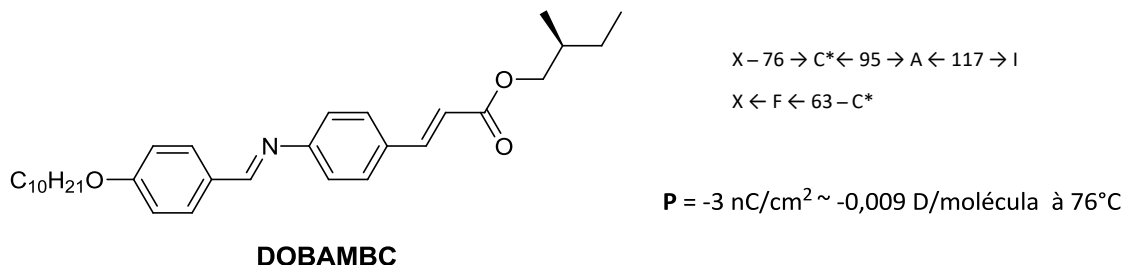


Figura 18. Estrutura molecular do (S)-metilbutil 4-(4-deciloóbenzilidenoamino)-cinamato (DOBAMBC) e suas propriedades físicas e eletroópticas.

O composto DOBAMBC serviu como um FLC padrão por muitos anos, cujas propriedades tem sido medidas de diversas formas. A sua estrutura é típica de compostos com mesofase SmC, com um centro rígido e cadeias alquílicas nas duas extremidades. Com a síntese e avaliação do DOBAMBC, o estudo experimental do fenômeno da ferroeletricidade em cristais líquidos se iniciou. A partir desse compostos inúmeros materiais foram sintetizados a fim de avaliar as propriedades, bem como sua relação com os valores de polarização. Por exemplo, o sinal da polarização está relacionado com a configuração absoluta do composto quiral.

Devido ao centro quiral uma estrutura na forma de hélice é observada para a fase  $\text{SmC}^*$ . Se algumas condições de contorno forem atingidas a organização dessas moléculas gera uma polarização macroscópica que pode ser refletida em três macroestruturas distintas. Assim, os cristais líquidos  $\text{SmC}^*$  quirais podem ser ferroelétricos, antiferroelétricos ou ferrielétricos (Figura 19). O arranjo sinclínico ( $\text{SmC}_s$ ) das moléculas na camada (mesma direção inclinação em camadas adjacentes) leva a formação de um arranjo ferroelétrico, enquanto o arranjo anticlínico ( $\text{SmC}_a$ )(inclinação com direção oposta em camadas adjacentes) leva a cristais líquidos antiferroelétricos. A mistura dos dois tipos de arranjo leva a formação dos ferrielétricos.

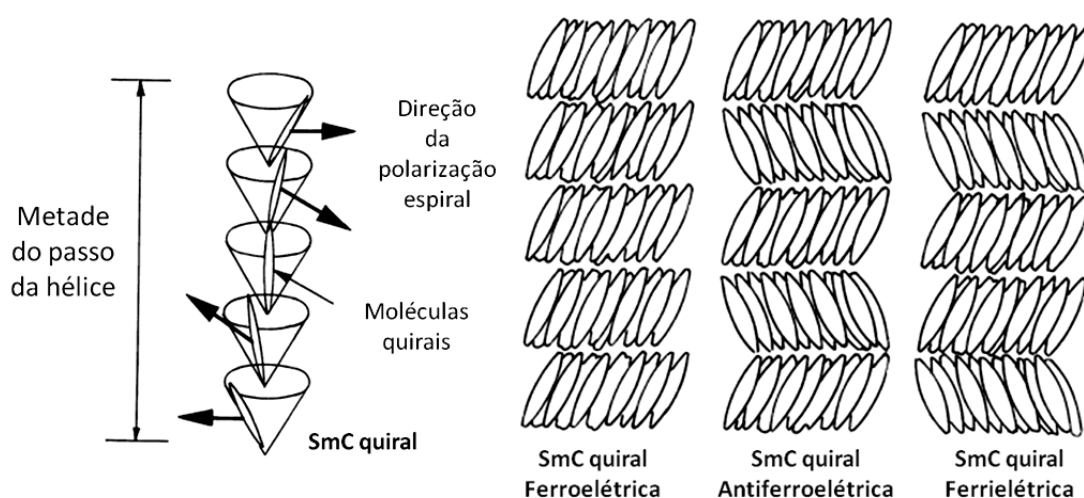


Figura 19. Diferentes tipos de polarização macroscópica em  $\text{SmC}^*$ . Reproduzida com permissão da ref. 43.

Veremos mais a frente que a última afirmação não é válida para compostos aquirais, onde arranjos sinclínicos podem gerar fases tanto ferroelétricas quanto antiferroelétricas, por exemplo. A princípio, a natureza ferroelétrica da fase  $\text{SmC}^*$  deve permitir um forte acoplamento entre a orientação das moléculas e campos externos, fazendo deles materiais promissores em dispositivos eletroópticos de rápida resposta. A presença de uma estrutura na forma de hélice das mesofases  $\text{SmC}^*$  e outros fatores mais complicados frustraram tais tentativas, até a invenção por Clark e Lagerwall da válvula de luz de cristal líquido ferroelétrico de superfície estabilizada (SSFLC).<sup>46</sup>

Inúmeros avanços foram feitos na busca por moléculas que tivessem maiores valores de polarização espontânea, com destaque para aqueles que

apresentavam valores acima de  $100 \text{ nC/cm}^2$  em módulo (extremamente elevado quando comparado ao DOBAMBC que exibia apenas  $3 \text{ nC/cm}^2$ ). O grande divisor de águas foi, no entanto, a observação de elevados valores de polarização (acima de  $500 \text{ nC/cm}^2$ ) em cristais líquido ferroelétricos não usuais.

Com as mesmas considerações de simetria, Niori e colaboradores relataram a primeira observação experimental de ferroeletricidade em uma molécula sem carbono assimétrico, sendo o grande marco do início da busca por moléculas do tipo banana.<sup>5</sup>

### 1.2.3 Cristais Líquidos Ferroelétricos de Moléculas Aquirais

A diminuição da simetria da mesofase é imposta pelo formato da molécula em cristais líquidos de núcleo curvo, popularmente conhecido como cristais líquidos banana. Desde o primeiro relato da observação da ferroeletricidade por moléculas aquirais (Figura 20), a busca pela síntese de novas moléculas e o entendimento do seu comportamento não usual é muito presente até os dias de hoje.

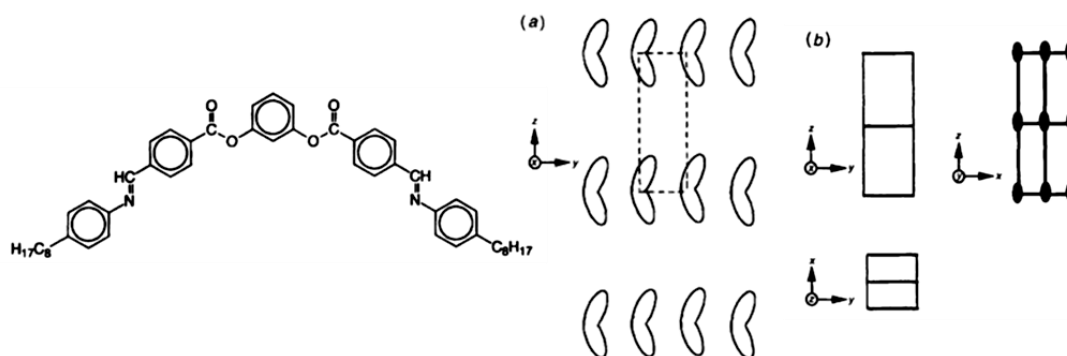


Figura 20. Primeira molécula aquiral relatada a exibir polarização macroscópica. a) estrutura esmética possível pelo arranjo das moléculas na forma de banana e b) seu grupo de simetria.<sup>5</sup> Reproduzida com permissão da ref. 5.

Uma vez que a simetria da mesofase é análoga à  $C_{2v}$ , a não existência de um plano de reflexão perpendicular ao eixo  $C_2$  permite a observação de polarização macroscópica.<sup>5</sup> Dessa forma, um novo subcampo da ciência de cristais líquidos se estabeleceu a partir de 1996.

### 1.3 Cristais Líquidos Banana

Os cristais líquidos banana são assim chamados pela forma da sua estrutura molecular. Ao longo da descoberta dessas mesofases, elas foram sendo designadas como B1, B2...B8, na ordem em que eram observadas. Após essa última, as nomenclaturas começaram a ser revistas, de forma a facilitar o reconhecimento das mesmas, utilizando-se as nomenclaturas convencionais de cristais líquidos calamíticos indicando com índices e subíndices as características específicas de cada uma (Tabela 2).

Tabela 2. Quadro esquemático mostrando as fases B1-B8, tipo de arranjo e suas propriedades.<sup>38</sup>

B <sub>n</sub>	Estrutura	Polar	Inclinação na camada
B <sub>1</sub>	Frustração (colunar)	usualmente não	Inclinada, não inclinada
B <sub>2</sub>	SmCP	polar	Inclinada
B <sub>3</sub>	Sm (tipo cristal)	não polar	Não inclinada
B <sub>4</sub>	HNF (domínios quirais)	não polar	Não inclinada
B <sub>5</sub>	SmCP (ordem hexática)	polar	Inclinada
B <sub>6</sub>	Interdigitação	não polar	Inclinada, não inclinada
B <sub>7</sub>	SmCP (modulada)	polar	Inclinada
B <sub>8</sub>	SmC <sub>G</sub> (bicamada)	polar	Duplamente inclinada

Dada a complexidade das formas que as mesofases podem assumir, são feitas algumas convenções, para que se possa facilitar a representação das moléculas nos modelos que descrevem as fases e suas características (Figura 21).

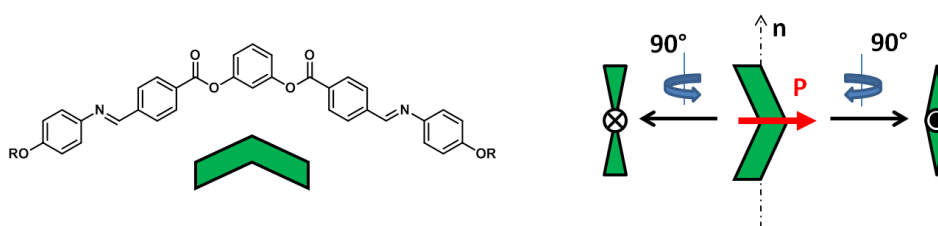


Figura 21. Representação das moléculas na forma de banana.<sup>18</sup> A representação do sentido da polarização perpendicular ao plano da página segue o padrão de campos elétricos e magnéticos da física.

A representação da molécula e suas direções de polarização são bastante intuitivas. O desenho das moléculas no plano de inclinação é o mais comumente utilizado, embora a representações do plano das camadas e do plano polar sejam necessárias para descrição de alguns modelos (Figura 22).

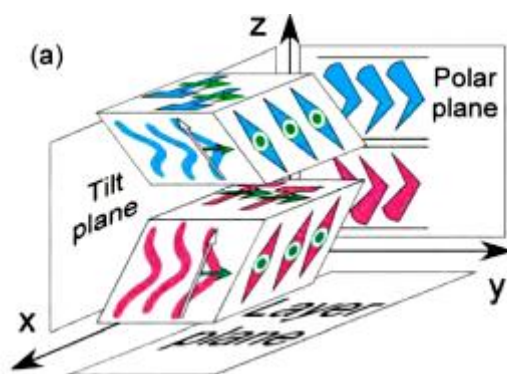


Figura 22. Designação dos 3 planos para a representação das moléculas nas camadas.<sup>38</sup>

Após tais considerações, as mesofases banana classificadas de B1 a B8 podem ser melhor discutidas em seus contextos específicos.

### 1.3.1 Mesofase B1

As mesofases B1 são do tipo colunar apresentando texturas típicas de tais fases. Na sua primeira observação não foi obtida nenhuma resposta eletroóptica, sendo tal fase designada como B1 (Figura 23).

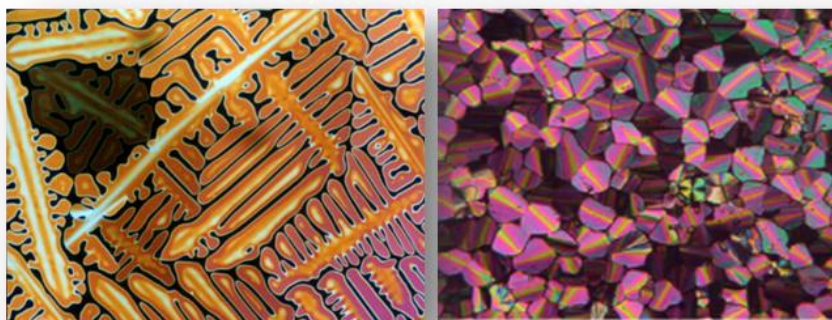


Figura 23. Algumas texturas da mesofase B1.

Após certo tempo algumas mesofases colunares com resposta ao campo foram encontradas, dessa forma uma nova estrutura colunar foi proposta, onde as colunas são formadas na direção da polarização da molécula, sendo designada como B1 reversa ( $B1_{rev}$ ). Uma terceira macroestrutura é considerada, a versão inclinada da B1 reversa, sendo designada como B1<sub>rev</sub> inclinada ( $B1_{revtilt}$ ).<sup>47</sup> Elas se destacam por serem as únicas fases colunares de cristais líquidos banana e por apresentarem, às vezes, resposta ao campo elétrico (Figura 24).<sup>48–52</sup>

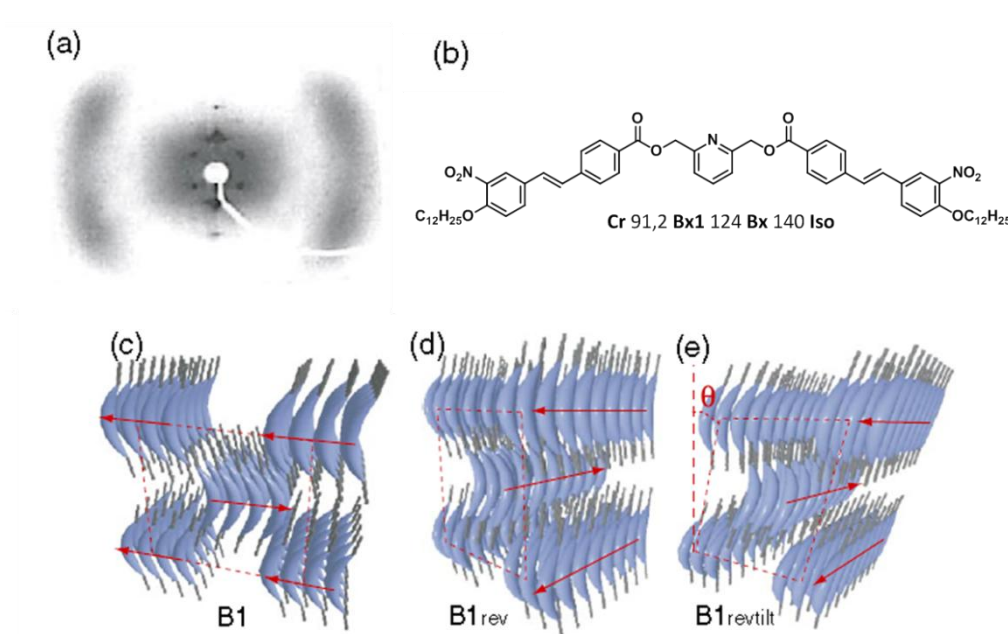


Figura 24. a) Padrão de difração de raios X característico da mesofase B1. b) Compostos que apresentam a mesofase B1. c), d) e e) Possíveis arranjos colunares da mesofase B1. Reproduzida com permissão da ref. 47.

Além disso, elas são consideradas mesofases 2D moduladas, tendo padrões de difração de raios X distintos daquelas que não apresentam qualquer modulação. A lado da mesofase B1, apenas a mesofase B7 também é considerada uma mesofase modulada, e será discutida no seu respectivo tópico.

### 1.3.2 Mesofase B2

As mesofases B2 são a mais rica classe desses materiais e as mais frequentemente encontradas em cristais líquidos banana.<sup>17,48,49,53–55</sup> Ela chama a atenção dentre todas as outras primeiramente pelas incríveis texturas observadas por microscopia óptica de luz polarizada (MOLP) e sua resposta frente ao campo elétrico (Figura 25). Além disso, dependendo do padrão de organização das camadas esmélicas, podem ser obtidas mesofases contendo quiralidade macroscópica em sua estrutura tridimensional.

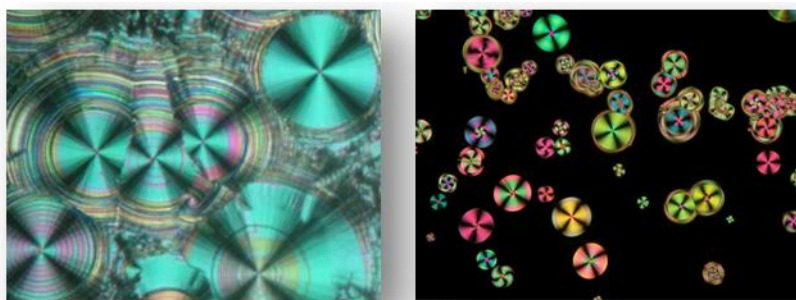


Figura 25. Textura da mesofase B2 sob aplicação de um campo elétrico.

As fases B2 são fases SmC Polares (SmCP), ou seja, mesofases onde as moléculas estão inclinadas com relação ao vetor normal do plano da camada e possuem polarização macroscópica. Essas fases são subdivididas em outros subgrupos, uma vez que podem ser antiferroelétricas (SmCP<sub>A</sub>) ou ferroelétricas (SmCP<sub>F</sub>). Além disso, sabendo que as mesofases SmC são inclinadas, as moléculas de camadas adjacentes podem apresentar arranjo sinclínico (SmCs) ou anticlínico (SmCa). Combinando essas duas características, 4 tipos de mesofases polares podem ser formadas: SmCaP<sub>A</sub>, SmCaP<sub>F</sub>, SmCsP<sub>A</sub> e SmCsP<sub>F</sub>. Embora as moléculas não sejam quirais, a sua estrutura macroscópica é, uma vez que as moléculas são impedidas de rotacionar em torno do seu eixo molecular por efeito de volume excluído. Esse é o primeiro relato de compostos aquirais na formação de mesofases quirais. Dependendo da orientação dos dipolos em camadas adjacentes, podem ser formados conglomerados quirais ou racematos (Figura 26).

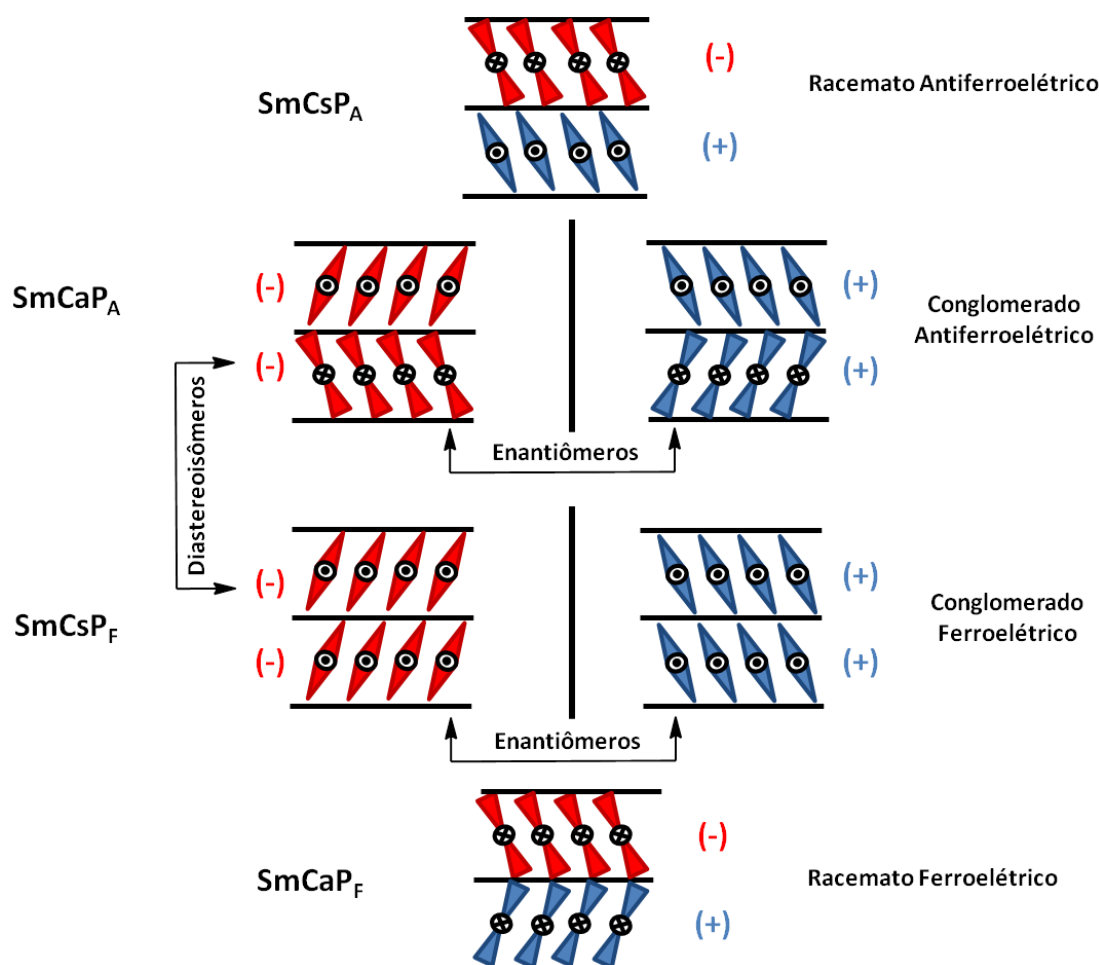


Figura 26. Possíveis estruturas macroscópicas formadas na mesofase B2.



Essas mesofases polares podem ser analisadas pela aplicação de um campo elétrico. Se houver rotação dos feixes de extinção ou mudança na birrefringência, essas moléculas fazem parte da classe B2. Vamos considerar a textura do estado fundamental da fase SmC antiferroelétricas (Figura 27).

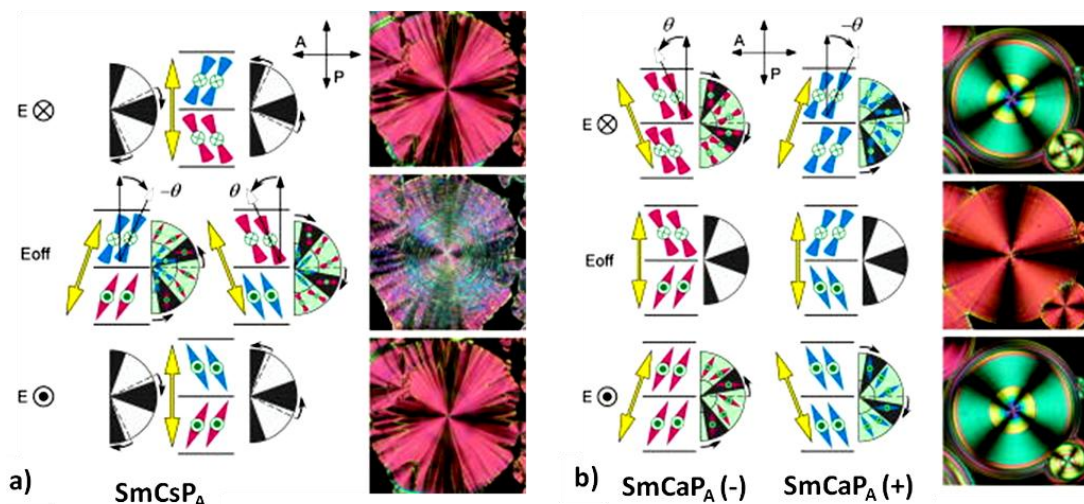


Figura 27. Resposta de mesofases SmC antiferroelétricas.<sup>38</sup>

O arranjo sinclínico ( $\text{SmC}_s\text{P}_A$ ) ou anticlínico ( $\text{SmC}_a\text{P}_A$ ) podem existir. Considerando o arranjo sinclínico com sua textura em forma de cruz de malta borrada com os feixes de extinção levemente distorcidos com relação aos polarizadores cruzados, quando ocorre a aplicação de um campo parte das camadas que estão opostas ao campo se reorientam para se manter a favor do mesmo, levando a um estado  $\text{SmC}_a\text{P}_F$ . Tal transição é caracterizado pela transformação da cruz de malta borrada em uma bem definida com os feixes de extinção coincidindo com a direção do polarizador e analisador (Figura 27a), uma vez que no arranjo anticlínico a média de duas camadas adjacentes representa uma camada com moléculas ortogonalmente dispostas com relação à camada e paralela à direção dos polarizadores.

Considerando o arranjo anticlínico, que nesse caso é um conglomerado racêmico de duas estruturas, com sua textura em forma de cruz de malta bem definida com os feixes de extinção coincidentes com os polarizadores cruzados, quando ocorre a aplicação de um campo parte das camadas que estão opostas ao campo se reorientam para se manter a favor do mesmo, levando a um estado  $\text{SmC}_s\text{P}_F$ . Visualmente se observa a rotação dos feixes de extinção no sentido horário e anti-horário, dependendo do sentido do campo.

Vale ressaltar que o arranjo antiferroelétrico se transforma em ferroelétrico com a ação de um campo externo. As texturas observadas quando se aplica um campo em um composto antiferroelétrico, são os próprios estados fundamentais dos compostos ferroelétricos (Figura 28).

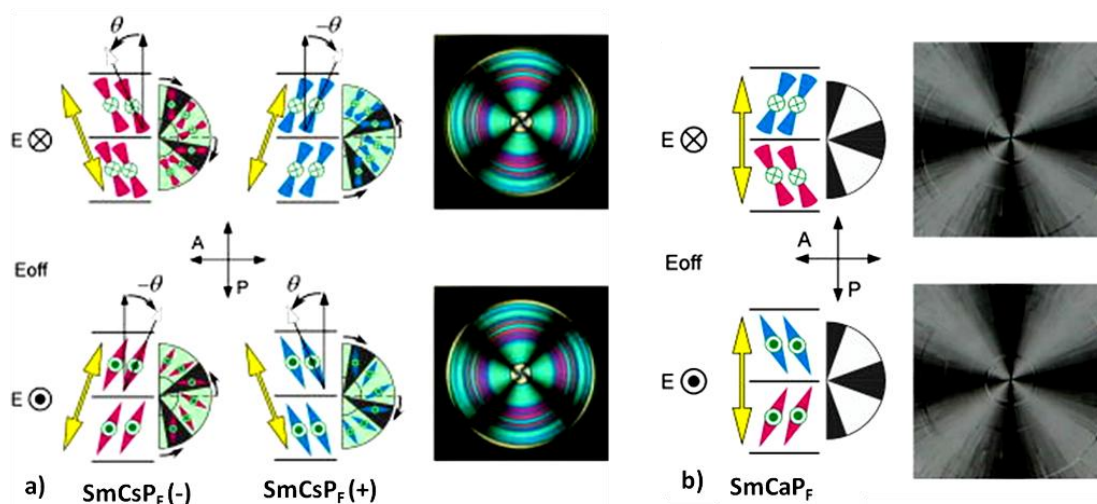


Figura 28. Resposta de mesofases SmC ferroelétricas.<sup>38</sup>

Dessa maneira, a única forma de causar um *switching* na mesofase é aplicando um campo contrário à orientação de todas as moléculas. Para reverter o estado novamente é necessária aplicação de um campo externo de sinal oposto. Outra forma de conglomerado quiral das mesofases B2 é o arranjo da Figura 28a. Os feixes de extinção não coincidentes com as direções dos polarizadores cruzado é indicativo de uma fase sinclínica. Após ação de um campo externo também é visualizada a rotação dos feixes de extinção. Já na fase anticlínica ferroelétrica não se observa rotação dos mesmo (Figura 28b).<sup>38</sup>

Ao lado das mesofases SmCP, as mesofases SmAP também se enquadram na designação de mesofase B2, porém, são frequentemente tratadas separadamente pelas suas peculiaridades, com a formação de mesofases com polarização randômica (SmAP<sub>R</sub>).<sup>7,56</sup>

### 1.3.3 Mesofase B3

A mesofase B3 foi assinalada primeiramente como sendo uma fase cristalina, devido às inúmeras reflexões observadas por difração de raios X, embora apresentasse uma textura similar àquela apresentada por mesofases esmélicas de alta ordem (Figura 29).<sup>57</sup>

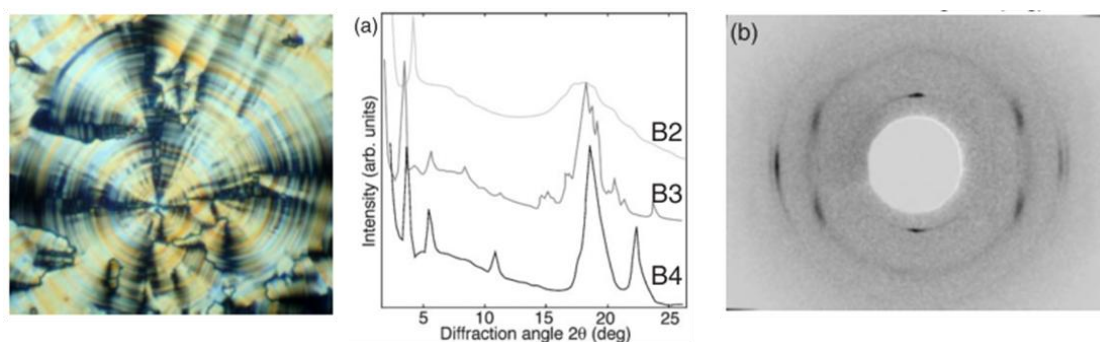


Figura 29. Textura observada para a mesofase B3 e seus padrões de difração de raios X em a) 1D e b) 2D da amostra alinhada. Reproduzida com permissão da ref. 47.

Alguns estudos de dinâmica molecular dessas mesofases mostraram que ela se aproxima mais de uma mesofase do que de um cristal, sendo por fim designada como uma mesofase esméctica de alta ordem.<sup>58,59</sup> As mesofases B3 são frequentemente observadas apenas no resfriamento entre as fases B2 e B4.

#### 1.3.4 Mesofase B4

A mesofase B4 é caracterizada por exibir coloração azul quando observada sob luz polarizada (Figura 30b). As primeiras hipóteses para elucidação da sua macroestrutura sugeriam um arranjo do tipo TGB<sup>60,61</sup>, encontrado apenas em cristais líquidos quirais na transição N\*-Sm\*, uma vez que apresentava diferentes absorções de luz circularmente polarizada em análises de dicroísmo circular (confirmando uma estrutura quiral).

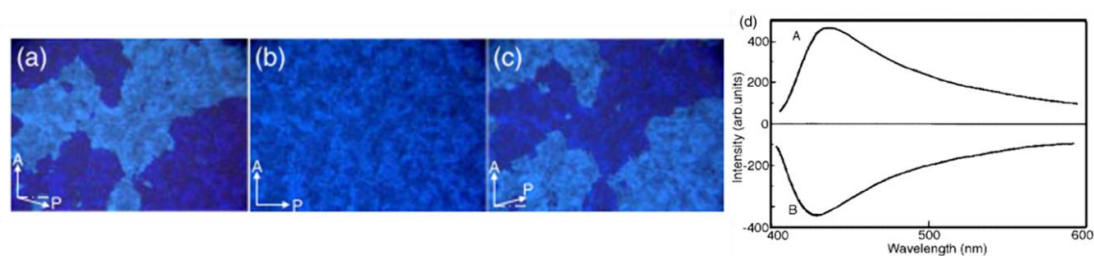


Figura 30. a-c) Textura observadas por MOLP da mesofase B4 com o polarizador girado no sentido horário, com o polarizador cruzado e com o polarizador girado no sentido anti-horário, respectivamente, onde se pode observar os conglomerados quirais. d) Espectro de Dicroísmo Circular (CD) da mesofase B4. Reproduzida com permissão da ref. 47.

A coloração azul seria explicada pela reflexão seletiva da luz pela formação de uma macroestrutura helicoidal. Após estudos de microscopia de transmissão de fratura congelada (FFTEM) foi comprovada tal estrutura, mas diferente daquela formada nas fases TGB. Um Nanofilamento Helicoidal (HNF) é proposto para a explicação da topologia da mesofase (Figura 31).<sup>62,63</sup>

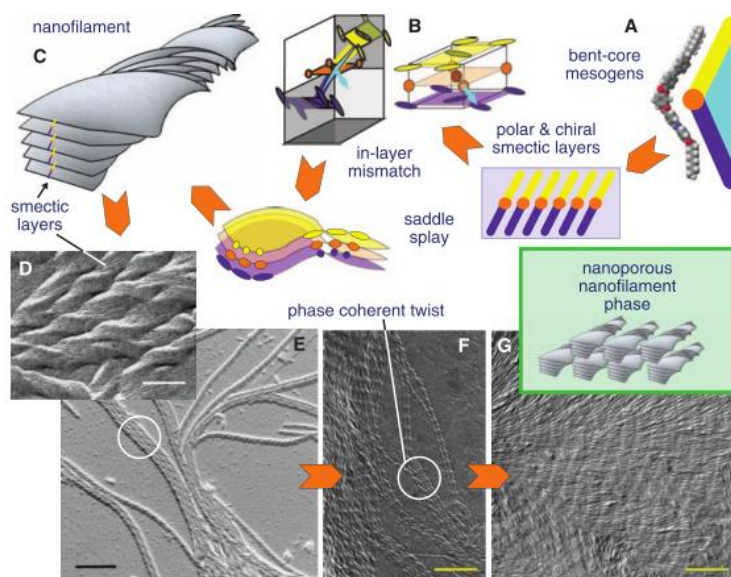


Figura 31. Proposta do mecanismo de frustração nas camadas e FFTEM comprovando a morfologia em HNF.<sup>62</sup> Reproduzida com permissão da ref. 62.

Inúmeros trabalhos tem sido desenvolvidos tanto na síntese de novos materiais como no entendimento da mesofase.<sup>60,64–68</sup> Outra forma da mesofase foi observada, onde dentro das camadas esmécticas existe uma modulação confirmada pelo pico na análise de difração de raios X (XRD) referente a aproximadamente 40 Å (Figura 32).

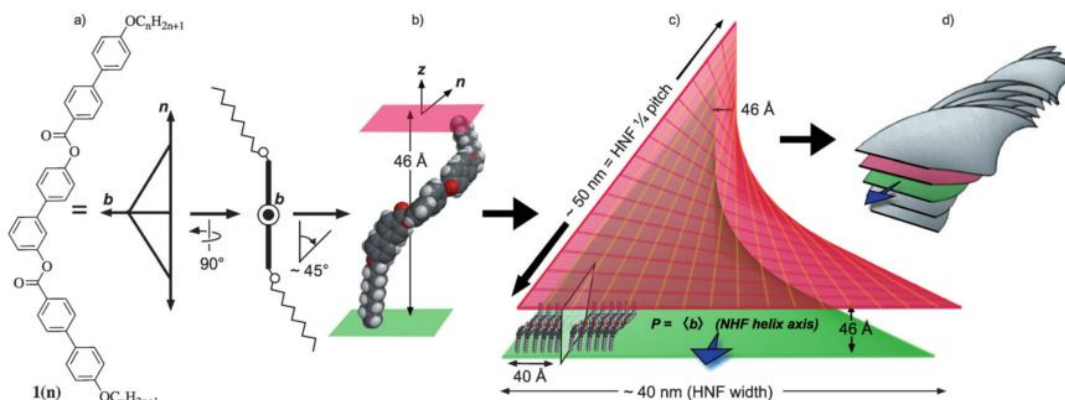


Figura 32. Nanofilamentos helicoidais modulados (HNFs modulados) formados na fase B4 de alguns compostos.<sup>63</sup> Reproduzida com permissão da ref. 63.

Tal modulação não é bem entendida, porém, se pode destacar que ela é observada em derivados diésteres dos compostos que apresentam mesofase B4, e que seu valor é praticamente independente do aumento do comprimento molecular.<sup>63</sup> A mesofase B4 faz parte de outra subclasse descrita no tópico 1.2.9, os *dark conglomerates* (DC), devido à sua baixa birefringência quando observada sob luz polarizada entre polarizadores cruzados.



### 1.3.5 Mesofase B5

Essas mesofases também são polares. Já que poucas mesofases são reportadas<sup>69–71</sup>, a fase B5 ainda permanece sem estar definida dentro da representação das estruturas clássicas de compostos calamíticos, embora se possa esperar que elas sejam esméticas de alta ordem com resposta ao campo (Figura 33).

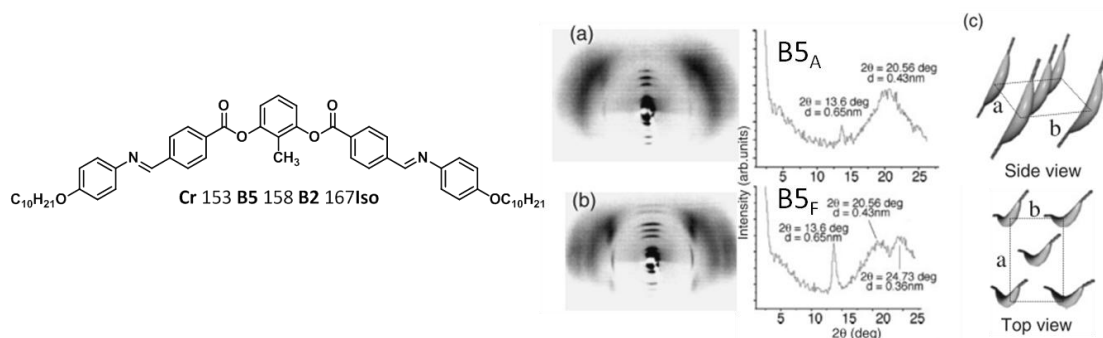


Figura 33. Molécula que apresenta mesofase B5. a-b) seu padrão de XRD e c) seu arranjo dentro das camadas. Reproduzida com permissão da ref. 47.

Além da ordem em camadas, o padrão de XRD mostra um ordenamento dentro das camadas esméticas, sendo a única diferença com relação às fases B2. Além disso essas fases mostram um polimorfismo entre os estágios ferro e antiferroelétrico, o que também explicaria um comportamento não usual quanto à resposta eletroóptica. A mudança de textura observada com o aumento do campo elétrico também se destaca (Figura 34).

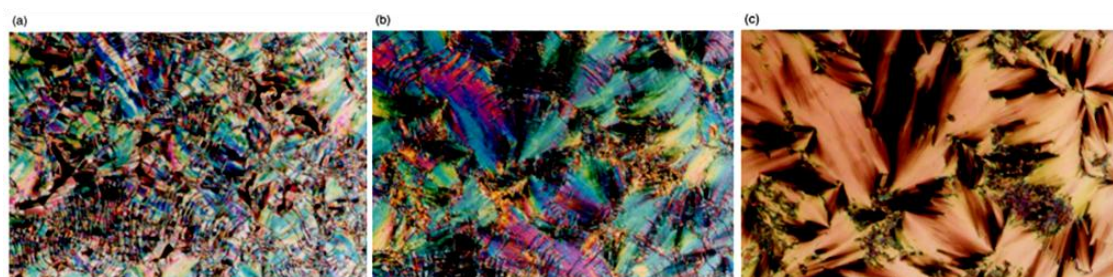


Figura 34. Texturas da mesofase B5<sub>A</sub> a) E=0 b) 0,6 V.μm<sup>-1</sup> c) 1,6 V.μm<sup>-1</sup>.<sup>70</sup> Reproduzida com permissão da ref. 70.

As texturas observadas no estágio ferroelétrico se diferem das anteriores, há uma aparente inversão dos domínios com a inversão do sentido do campo elétrico (Figura 35).

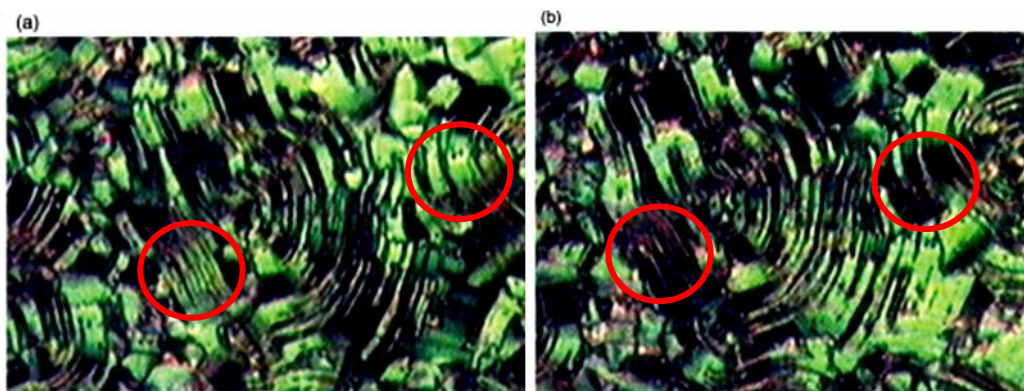


Figura 35. Texturas da mesofase B5F a)  $E = +7 \text{ V} \cdot \mu\text{m}^{-1}$  b)  $E = -7 \text{ V} \cdot \mu\text{m}^{-1}$ . Reproduzida com permissão da ref. 70.

O comportamento dessas fases se assemelha àquele observado para mesofases ferrielétricas em compostos  $\text{SmC}^*$ , que diferem de sequência nas camadas sinclínicas e anticlínicas e aparecem como resultado da competição entre interações que favorecem estados ferroelétricos e outra que favorece o antiferroelétrico. Recentemente foi encontrada a primeira mesofase B5 em compostos *V-shaped*.<sup>72</sup>

#### 1.3.6 Mesofase B6

A mesofase B6 faz parte do grupo de cristais líquidos banana que não apresentam resposta eletroóptica, ao lado das B1, B3 e B4. Isso acontece porque nessa mesofase as moléculas são intercaladas por seus núcleos, não sendo possível a livre rotação para geração de uma polarização espontânea. A textura dessas mesofase é característica de fases SmA calamíticas (Figura 36). Isso sugere que mesofases SmA intercaladas compostas por moléculas banana sejam do tipo B6.

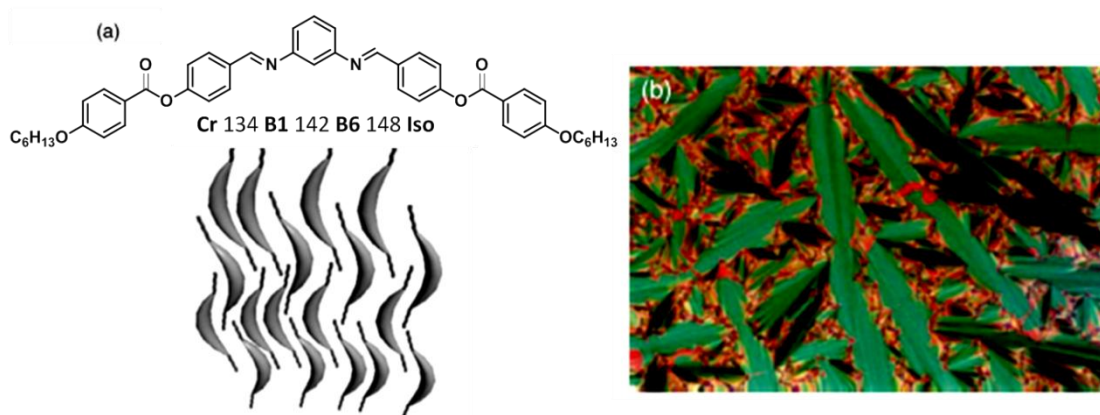


Figura 36. Molécula que apresenta a mesofase B6, seu arranjo intercalado e sua textura característica. Reproduzida com permissão da ref. 47.

As mesofases intercaladas podem ser determinadas por XRD, uma vez que o pico de segunda ordem 002 deve ser mais intenso que o da reflexão 001.<sup>73</sup> De fato, a primeira molécula na forma de banana foi sintetizada por Vorländer e exibiu a mesofase B6, na época não distinguível da textura de uma fase SmA comum.<sup>74,75</sup>

### 1.3.7 Mesofase B7

As mesofases B7 são as mais impressionantes, devido a surpreendente textura observada por MOLP (Figura 37). Ao lado da B1 essa mesofase também se caracteriza por ter uma modulação das camadas esmélicas.

As texturas características da mesofase envolvem uma variedade de domínios morfológicos, como os *banana leaf*, *twisted helical filaments* e *checkerboard* ou *stripe-like texture* (Figura 37).<sup>76</sup>

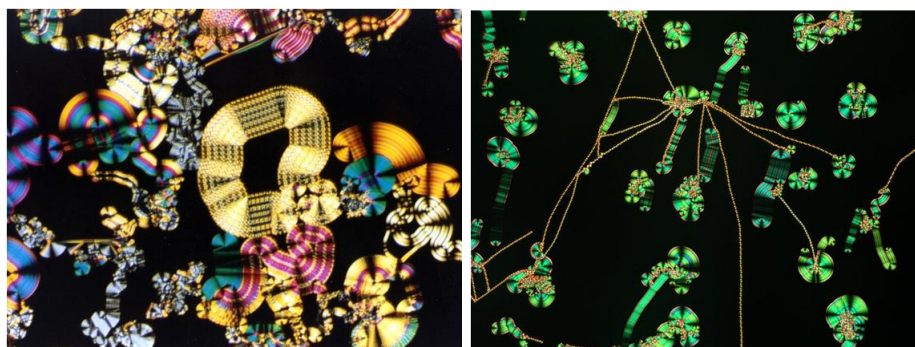


Figura 37. Texturas da mesofase B7.

A combinação das técnicas de FFTEM (Figura 38), XRD e microscopia de luz refletida despolarizada (DLRM) foram utilizadas para a investigação da morfologia e organização da mesofase, uma vez que ela é reportada para um número reduzido de compostos e sua relação com a estrutura molecular ainda não é muito bem entendida.<sup>7,52,77–80</sup>

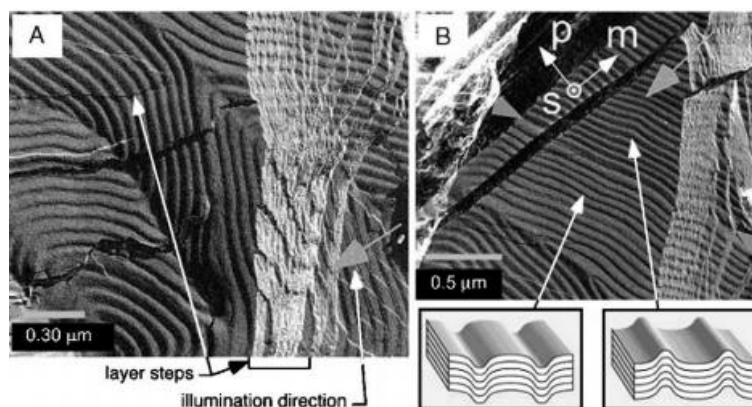


Figura 38. Análise de FFTEM na mesofase B7.<sup>76</sup> Reproduzida com permissão da ref. 76.



A topologia observada sugere uma fase modulada, isto é, existe uma outra dimensão que contém um elemento periódico na estrutura. Como pode ser observado pela microscopia, essa modulação é dada pela ondulação das camadas esmélicas. Essa ondulação seria resultado da modulação da polarização e a deformação do tipo *splay*. A modulação da polarização é resultado da liberdade orientacional em fluidos polares liquido-cristalinos, que rotacionam continuamente no plano da camada em resposta ao torque elástico, elétrico e de superfície. É demonstrado que a modulação da polarização é estabilizada pela deformação do tipo *splay* nessas fases (Figura 39).

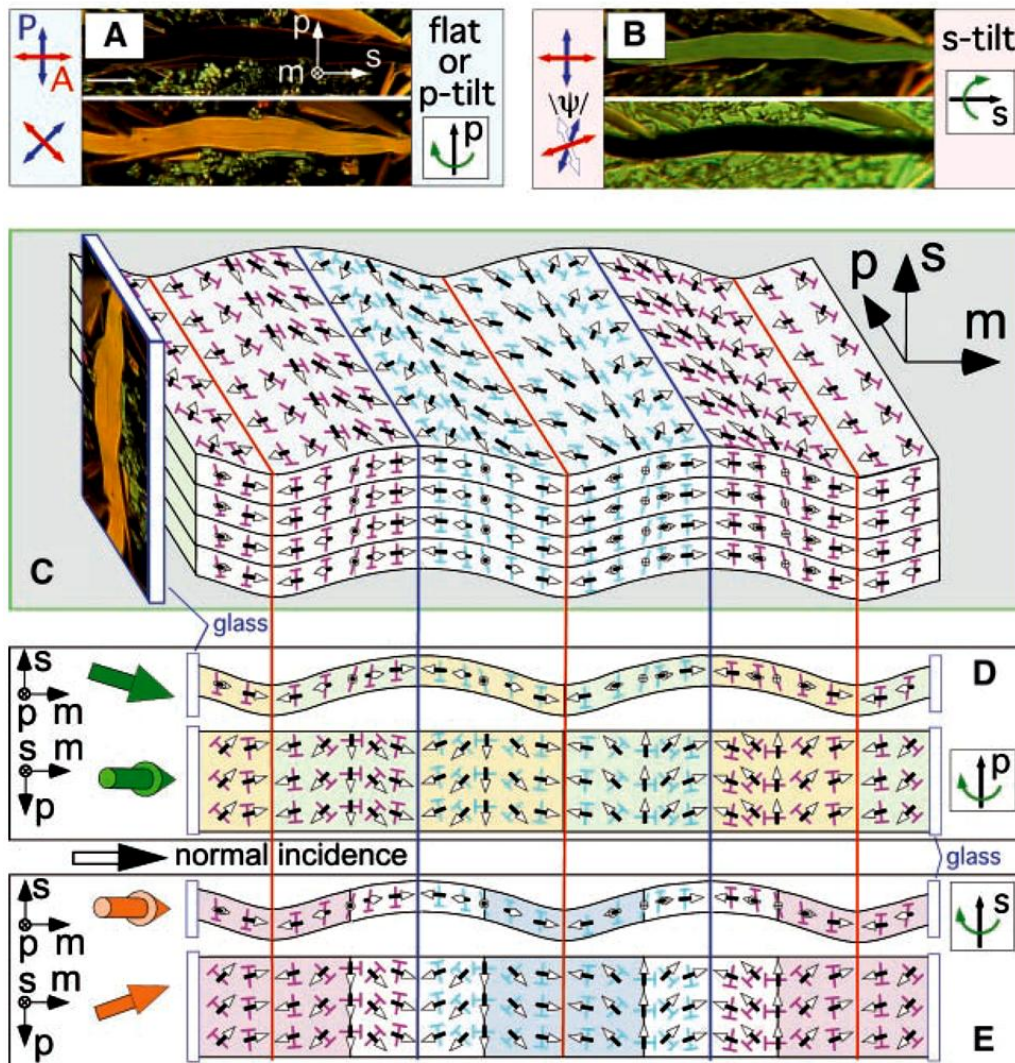


Figura 39. Modelo da mesofase SmC modulada proposto para B7.<sup>76</sup> Reproduzida com permissão da ref. 76.

Baseado no que foi descrito anteriormente, é proposto que a mesofase B7 seja uma fase em tiras de camadas com polarização modulada/ondulada (PM/UL).<sup>76</sup>



### 1.3.8 Mesofase B8

Essa mesofase foi encontrada muitos anos após a descoberta da B7, e por isso frequentemente não é muito citada em termos de mesofases banana, além de ser muito rara de ser observada. Porém, ela é de grande importância, uma vez que sua existência já havia sido prevista para compostos contendo espaçadores flexíveis, embora não tenha sido observada naquela época.<sup>81</sup> Na verdade essas mesofases foram descritas teoricamente por de Gennes,<sup>82</sup> sendo designadas como as fases  $SmC_G$  (SmC geral).<sup>83,84</sup>

A mesofase B8 é uma mesofase também polar, ao lado das B2, B7 e B5. Ela se difere de todas as outras por apresentar uma bicamada esmética. A sua textura também é distinta, embora seja próximas das apresentadas pela B2 (Figura 40).

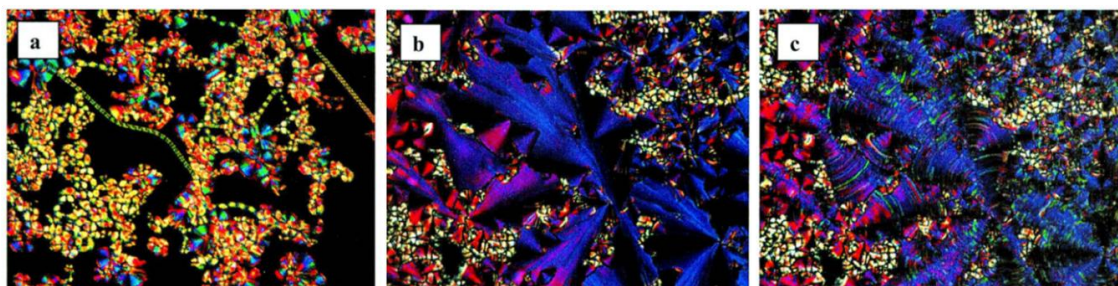


Figura 40. Texturas da mesofase B8.<sup>85</sup> Reproduzida com permissão da ref. 85.

A determinação de uma bicamada esmética é feita através da análise de raios X, onde no difratograma se observa um pico referente a  $q/2$ , levando a um valor de 92 Å para esta reflexão, sendo este valor aproximadamente duas vezes o valor do tamanho da molécula estudada na sua forma mais estendida, comprovando a estrutura em bicamada para a molécula do tipo banana de núcleo rígido. Após a cristalização, se observa uma textura paramórfica da mesofase B8, porém, o padrão observado pela difração de raios X comprova uma transição bicamada-monocamada nesta fase, pelo desaparecimento do pico em  $0,068 \text{ Å}^{-1}$ , equivalente à distância de 92 Å.

Embora esse tenha sido o primeiro relato de uma mesofase polar composta por bicamadas esméticas, ela já havia sido prevista para mesógenos com núcleos flexíveis, com número ímpar de carbonos no espaçador (Figura 41).

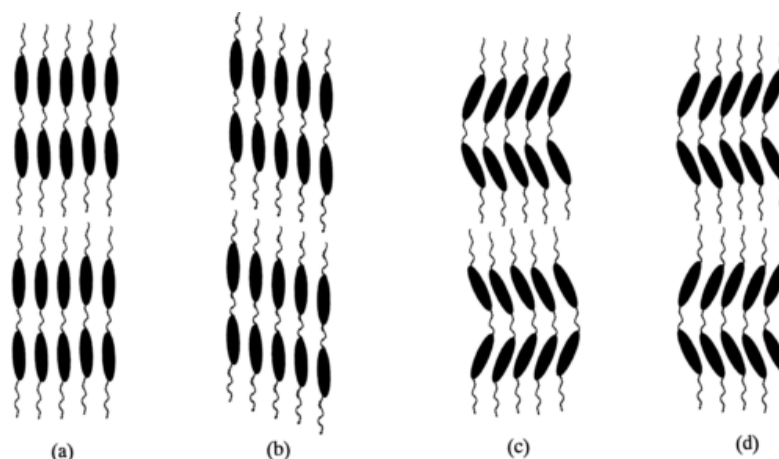


Figura 41. Representação de uma mesofase esmética em bicamada prevista teoricamente para bimesógenos com espaçadores flexíveis.<sup>81</sup> Em a) e b) quando o espaçador tem um número par de carbonos e c) e d) quando o espaçador é ímpar (forçanco uma conformação do tipo banana).

É esperado que o espaçador deva ser ímpar para gerar uma arquitetura similar àquela das moléculas banana com núcleo rígido, uma vez que espaçadores pares levam a uma estrutura do tipo calamítica.

Assim, muitos cristais líquidos bimesógenos (ou dímeros) com espaçadores ímpares tem sido sintetizados a fim de encontrar mesofases polares. De fato elas são observadas, alguns compostos bimesogênicos apresentam mesofases do tipo *Nematic Twist Bend* ( $N_{TB}$ )<sup>86,87</sup> e outros as fases conhecidas como *dark conglomerates*, esta última também encontrada em outras moléculas banana.<sup>88</sup>

#### 1.3.9 Mesofases opticamente isotrópicas (*Dark conglomerates*)

As mesofases opticamente isotrópicas surgem a partir da frustração das camadas esméticas, que podem se dar de duas formas gerais.<sup>71</sup> Uma delas é causada pela torção das camadas esméticas para escapar da polarização macroscópica das mesmas e diminuir sua energia de superfície, formando os conhecidos nanofilamentos helicoidais (HNFs), que são as fases B4 descritas anteriormente. Outra forma encontrada para esses compostos se dá em uma fase do tipo esponja (Figura 42), em que deformações do tipo ponto de sela (com curvaturas positivas e negativas da superfície) levam a formações dessas fases cúbicas.

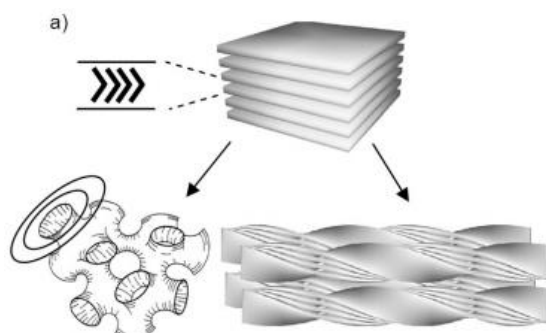


Figura 42. Esquema de frustração das camadas esmélicas em a). Frustração na forma de HNFs (direita) e mesofase cúbica, tipo esponja (esquerda).<sup>71</sup> Reproduzida com permissão da ref. 71.

O tipo de simetria dessas fases fazem com que elas apresentem baixa birrefringência (daí vem o nome *dark*), quando observadas por microscopia óptica de luz polarizada se apresentam completamente escuras (fases cúbicas) ou com birrefringência muito baixa com tonalidade azul (HNFs) quando os polarizadores são cruzados.

Porém, devido a quiralidade macroscópica desses materiais é possível observar conglomerados quirais quando se descruzam os polarizadores, girando-se no sentido horário se observam regiões escuras e claras. Já quando o polarizador é girado no mesmo ângulo no sentido anti-horário se percebe a inversão da coloração nos domínios, confirmando a existência de conglomerados de quiralidade oposta entre eles (Figura 43).<sup>89</sup>

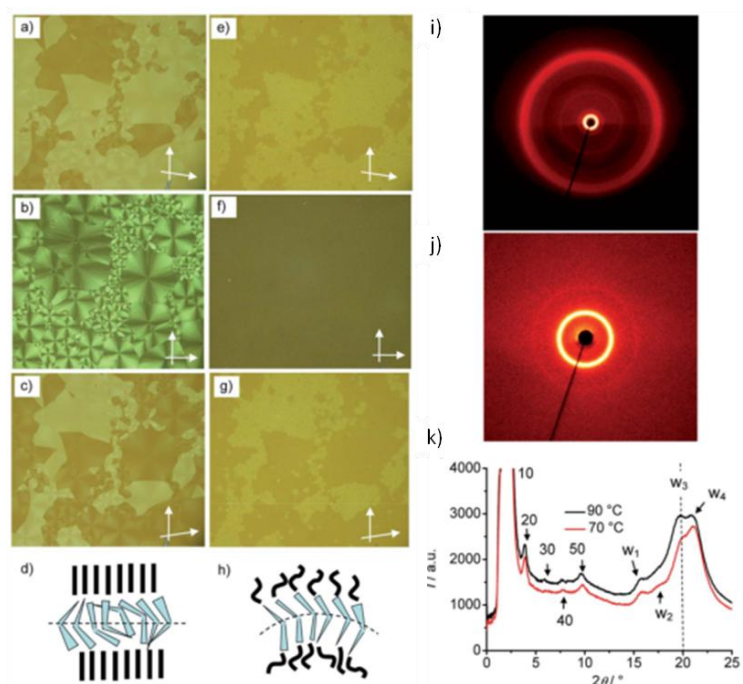


Figura 43.a-h) Texturas da fase DC e relação com o ordenamento dentro das camadas e seus padrões de XRD característicos em i) WAXS e j) SAXS.<sup>89</sup>

Dentro do contexto de mesofases polares existem alguns DC's que não apresentam resposta ao campo que também poderia estar relacionado com a cristalinidade das cadeias alquílicas ou do centro rígido. A deformação do tipo esponja pode ser removida, mas não em todos casos, com a aplicação de um campo elétrico. Se a deformação é muito estável, a voltagem requerida pode ser muito alta, fazendo com que alguns DC não apresentem resposta eletroóptica. No entanto, se a deformação é removida, então um comportamento ferroelétrico é esperado.

#### 1.4 Desenho e Síntese de Moléculas com Estrutura na Forma de Banana

O núcleo dessas moléculas é geralmente arquitetado através de uma ligação covalente de dois braços mesogênicos nas posições 1,3 do benzeno ou nas posições 2,7 do naftaleno (Figura 44).<sup>3-8,12,90</sup>

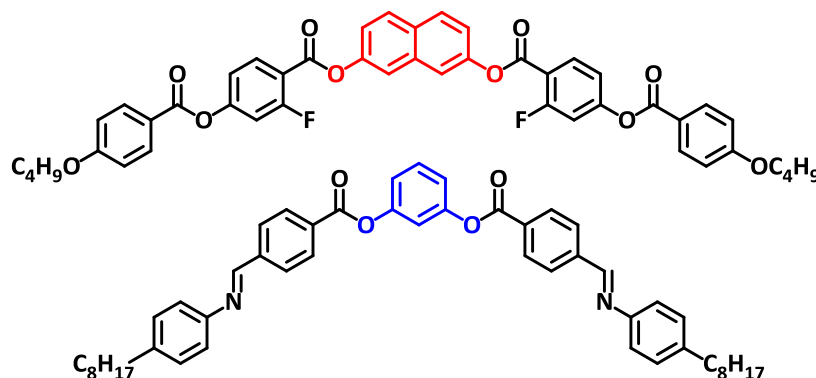


Figura 44. Exemplo de moléculas na forma de banana que apresentam mesofases.

Embora sejam esses os mais utilizados, a variação do centro curvado também tem sido objeto de estudo nessa área, onde são reportados cristais líquidos curvos com uma grande variedade de núcleos, embora alguns deles não exibam mesofases do tipo banana (Figura 45).<sup>57,91-95</sup>

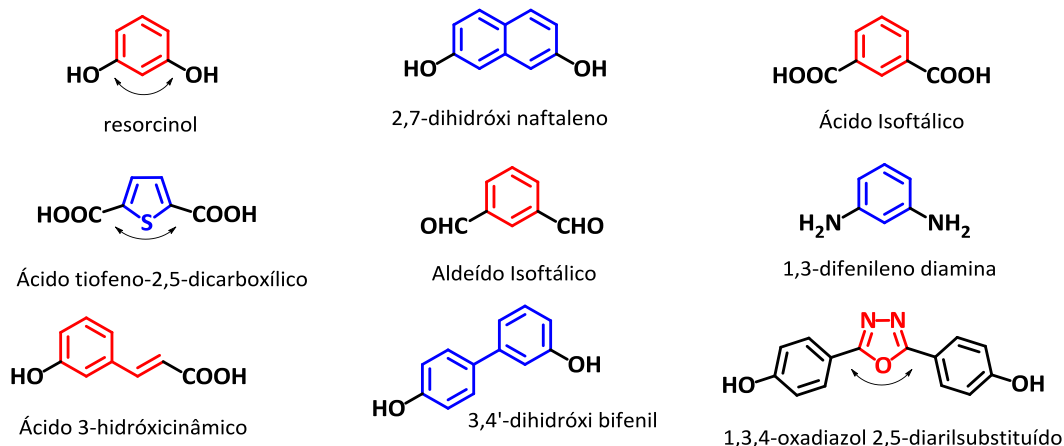


Figura 45. Núcleos utilizados na síntese de cristais líquidos curvos.

Desde o primeiro relato<sup>5</sup> de cristais líquidos na forma de banana gerando mesofase ferroelétrica em 1996, uma das questões básicas tem sido: “Qual deve ser o tamanho do núcleo curvo?”. Também: “Quantos anéis aromáticos são necessários para formar a chamada fase banana?”.<sup>96</sup> Por muito tempo, parecia que ao menos cinco unidades fenila eram necessárias para formar fases bananas que exibissem polarização espontânea.<sup>97,98</sup>

Weissflog e colaboradores encontraram resultados inesperados com relação a esta afirmação, observando mesofases em compostos contendo apenas 3 anéis aromáticos, justificando que efeitos eletrônicos podem levar a formação de cristais líquidos com número reduzido de anéis.<sup>99</sup> Outro trabalho recente mostra o surgimento de fases ferroelétricas em moléculas contendo 4 anéis aromáticos, sendo um deles heterocíclico (Figura 46).<sup>53</sup>

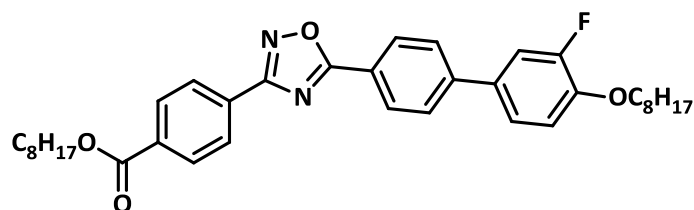


Figura 46. Molécula do 1,2,4-oxadiazol aquiral ferroelétrico.<sup>53</sup>

A importância de compostos heterocíclicos na síntese de cristais líquidos banana tem sido extremamente estudada com derivados de específicos heterociclos. Isso porque essas moléculas estão, em termos de ângulo da ligação exocíclica, entre as clássicas estruturas calamíticas e as bananas (Figura 49).<sup>100</sup>

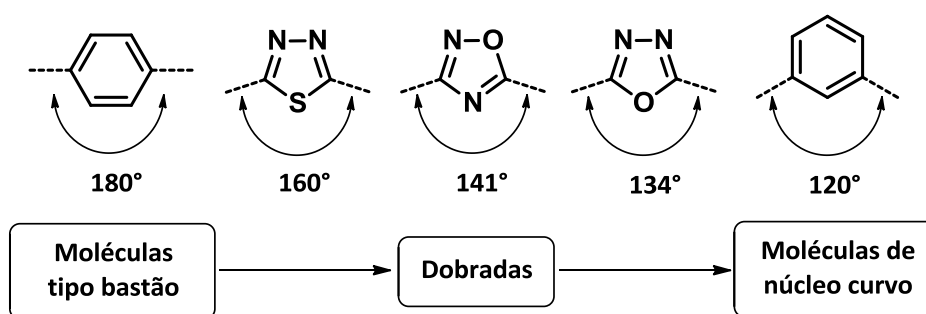


Figura 47. Relação entre as estruturas heterocíclicas e seus ângulos de ligação exocíclica.

A funcionalização de cristais líquidos pela incorporação de anéis heterocíclicos leva a desvios na linearidade da estrutura molecular. No início do século XX Daniel Vorländer já havia mostrado que moléculas contendo unidades de heterociclos permitiam a formação de mesofases.<sup>74,101</sup> Cristais

líquidos contendo unidades heterocíclicas são bastante interessantes em materiais funcionais onde a polaridade, geometria, luminescência e outras propriedades intrínsecas da molécula podem ser variadas pela introdução de heteroátomos (Figura 48). Os compostos derivados do 2,5-diaril-1,3,4-oxadiazol têm sido bastante estudados na síntese de cristais líquidos curvos, devido ao seu ângulo de ligação exocíclica em torno de  $135^\circ$ .<sup>102-104</sup>

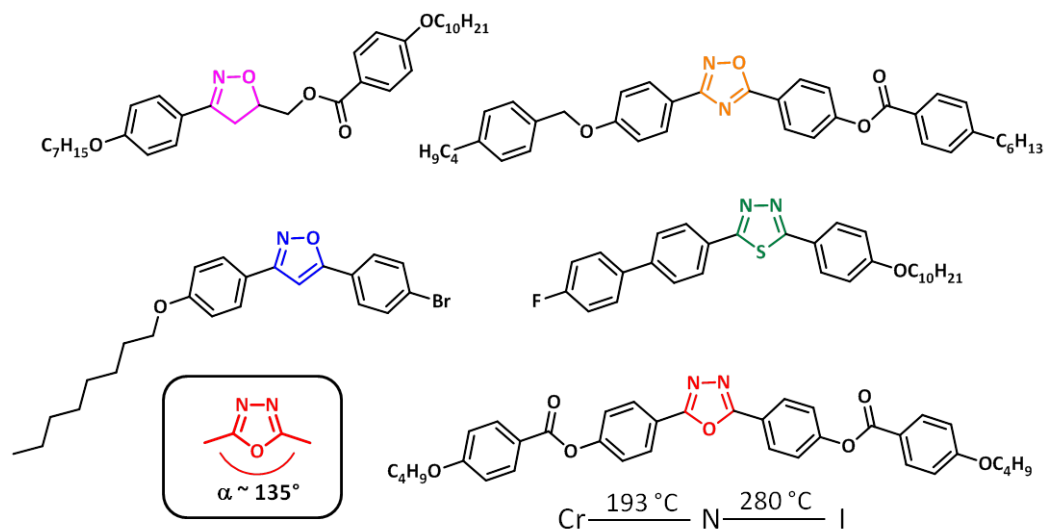


Figura 48. Exemplos de cristais líquidos contendo heterociclos de 5 membros.

Diferentemente dos 1,3,4-oxadiazóis 2,5-dissubstituídos, isoxazolinas e isoxazóis são heterociclos não-simétricos, mas que também são interessantes na síntese de cristais líquidos do tipo banana, pela curvatura que esses anéis de cinco membros apresentam. No entanto, nenhum desses últimos tem sido reportado na literatura como indutor de mesofases polares. Além disso, a utilização de heterociclos como braços mesogênicos na síntese de cristais líquidos banana tem sido pouco estudada e, por consequência, os efeitos ímpares que podem ser obtidos pela grande polaridade do anel isoxazol na incorporação dessas estruturas curvas.

# 2

**TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO E ANÁLISE**

## CAPÍTULO 2. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO E ANÁLISE

A caracterização de mesofases é feita de diversas formas. Algumas técnicas são complementares, enquanto outras são definitivas para a determinação do tipo de estrutura. Este capítulo traz uma breve descrição das técnicas mais utilizadas e seus princípios em que são baseadas, uma vez que tais técnicas foram utilizadas no trabalho em sua maioria.

### 2.1 Microscopia Óptica de Luz Polarizada (MOLP)

A Microscopia Óptica de Luz Polarizada (MOLP) é a técnica preliminar, e muitas vezes definitiva, para a determinação da estrutura do cristal líquido, se baseando na observação da textura observada quando a amostra é colocada entre duas lâminas de vidro e irradiada com luz polarizada. Os defeitos gerados pelas imperfeições no vidro diferem em cada tipo de mesofase, pois cada uma delas possui uma energia de superfície diferente e se organizará de tal forma que sejam formados padrões específicos para cada uma delas.

Considerando a anisotropia geométrica das fases líquido-cristalinas, o fenômeno de dupla refração (ou birrefringência) é utilizado para identificação das mesofases quando analisadas sob luz polarizada. Como visto no capítulo 1, uma luz linearmente polarizada ao passar por um meio birrefringente se torna circularmente polarizada. Isso ocorre porque a luz polarizada se divide em dois componente, o raio ordinário e extraordinário, que são perpendiculares entre si mas se propagam na mesma direção, porém, com velocidades diferentes. Ao passar pelo analisador apenas as componentes paralelas entre eles da luz circularmente polarizada podem cruzar.

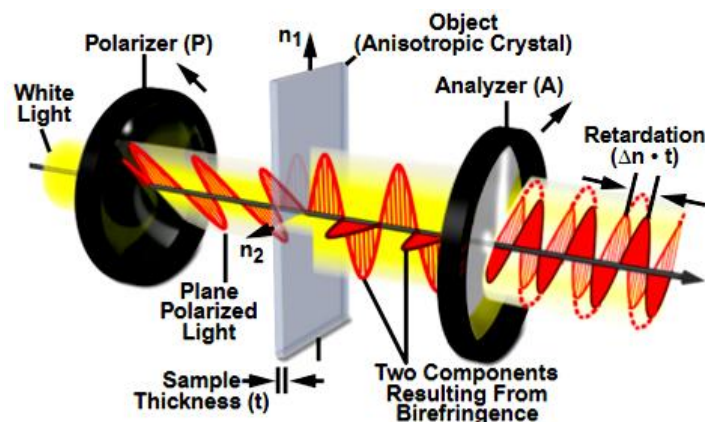


Figura 49. Esquema geral de funcionamento de um microscópio óptico de luz polarizada. A amostra é observada entre um polarizador e um analisador dispostos a 90° entre si (polarizadores cruzados).



A diferença de fase gerada pela diferença de velocidade que os dois raios percorrem ao longo do meio birrefringente é observada macroscopicamente na intensidade da luz que sai da amostra. Como a luz branca polarizada contém diferentes comprimentos de onda, uma imagem colorida é frequentemente observada para cristais e líquidos birrefringentes. Além disso, quando a luz polarizada incidente coincide com o eixo óptico ela não sofre desvio e é extinta no analizador. Quando perpendicular ao eixo óptico, se o ângulo de incidência da luz for  $0^\circ$  ou  $90^\circ$ , a intensidade que atravessa a amostra será zero de acordo com a equação (1), levando a observação de regiões escuras na textura (Figura 50).

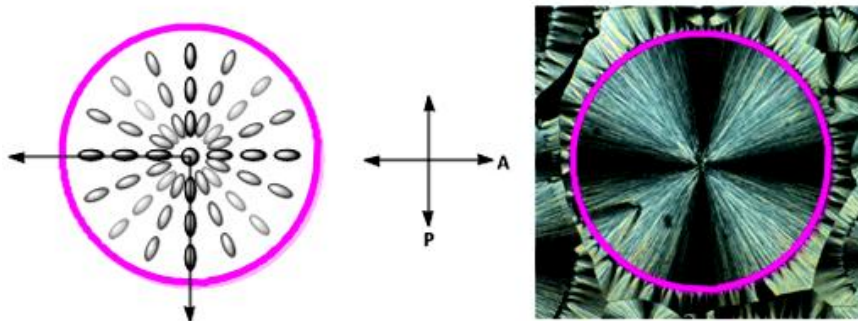


Figura 50. Cruz de malta das texturas esferulíticas e sua relação com a posição das moléculas no arranjo.

As texturas observadas por MOLP são frequentemente utilizadas como padrão de identificação de mesofases, uma vez que algumas texturas são características de um arranjo específico (Figura 51).

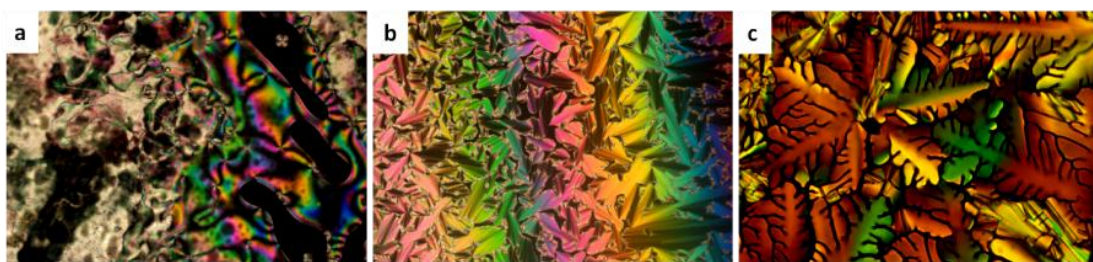


Figura 51. a) Textura Schlieren e planar da mesofase nemática (N) b) textura focal cônica da mesofase esméctica A (SmA) e c) Textura dendrítica da mesofase colunar hexagonal (Col<sub>H</sub>).

Embora extremamente útil para uma prévia identificação da fase líquido-cristalina, e as vezes definitiva, a microscopia em si muitas vezes não é capaz de fornecer a correta identificação da mesofase, sendo considerada como uma técnica complementar.

## 2.2 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

A Calorimetria Diferencial de Varredura (*Differential Scanning Calorimetry - DSC*) é uma técnica termoanalítica utilizada para a determinação das entalpias e temperaturas de transição das mesofases, onde se pode obter os valores de entropia a partir dos últimos, podendo-se fazer uma inferência sobre o grau de organização e fluidez da fase líquido-cristalina.

A técnica se baseia na diferença de calor que a amostra absorve (ou libera) em cada transição de fase com relação a uma referência. É usada uma panela de referência vazia e a outra contendo pouca quantidade de amostra (Figura 52).

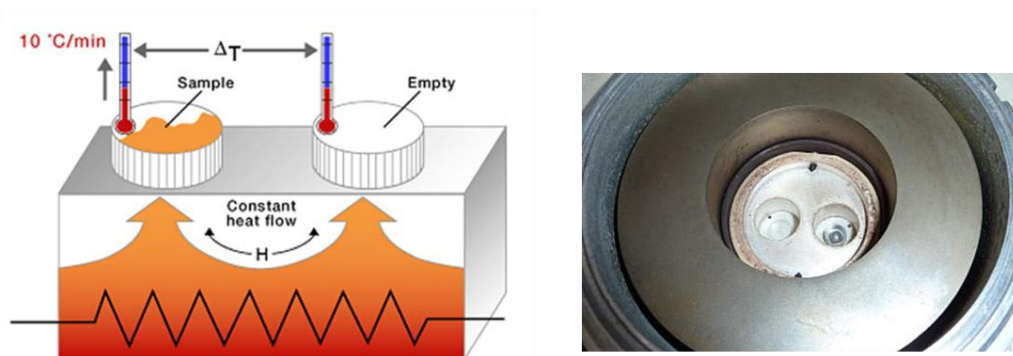


Figura 52. Representação genérica de um experimento de DSC. À direita o equipamento contendo apenas a panela de referência.

Uma vez que o DSC é realizado a pressão constante, o fluxo de calor é equivalente às mudanças de entalpia:

$$\frac{dq}{(dt)_p} = \frac{dH}{dt} \quad (2)$$

Dessa forma, através do termograma de DSC é possível obter os valores de entalpia e entropia das transições, os quais estão relacionados com as mesofases de um cristal líquido pelo fator de organização de cada uma delas. Além disso, a técnica permite a atribuição inequívoca da ordem da transição. Transições de primeira ordem contam com um pico bem definido no termograma, enquanto as transições de segunda ordem apresentam uma pequena mudança na linha do fluxo de calor, representando a mudança de capacidade calorífica na transição de segunda ordem, como uma  $T_g$  por exemplo (Figura 53).

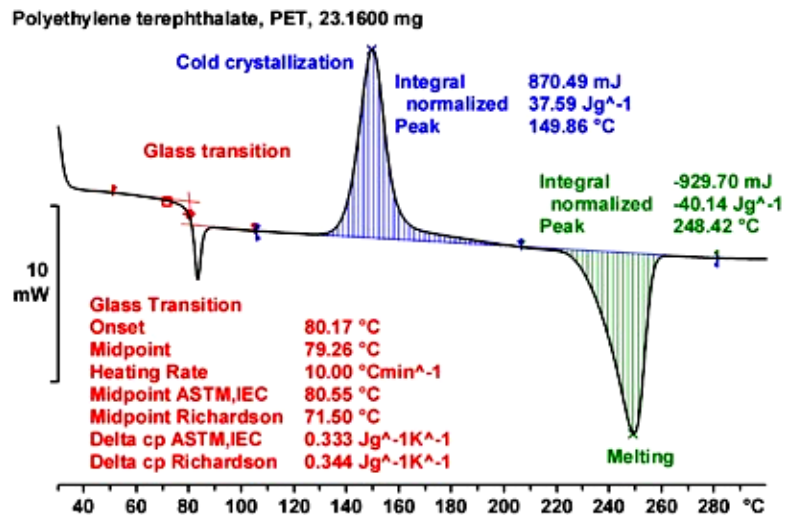


Figura 53. Termograma de DSC do PET tereftalato. Os picos endotérmicos estão representados para baixo.

Assim como a MOLP, essa técnica se caracteriza como uma técnica complementar que permite obter parâmetros termodinâmicos das transições, além da observação de transições não notadas por MOLP.

### 2.3 Difração de Raios X (XRD)

A Difração de Raios X (*X-Ray Diffraction*) é uma das técnicas mais poderosas à mão dos cientistas de áreas como física, química e biologia. Isso porque a técnica permite a determinação inequívoca da estrutura cristalina ou de outros tipos de fases da matéria, como cristais líquidos. Ela se baseia no princípio de que cristais servem como redes de difração (Figura 54), uma vez que a periodicidade da estrutura é da ordem do comprimento de onda do raio-X (p.e.  $K_{\alpha}$  Cu = 1,54 Å).<sup>105</sup>

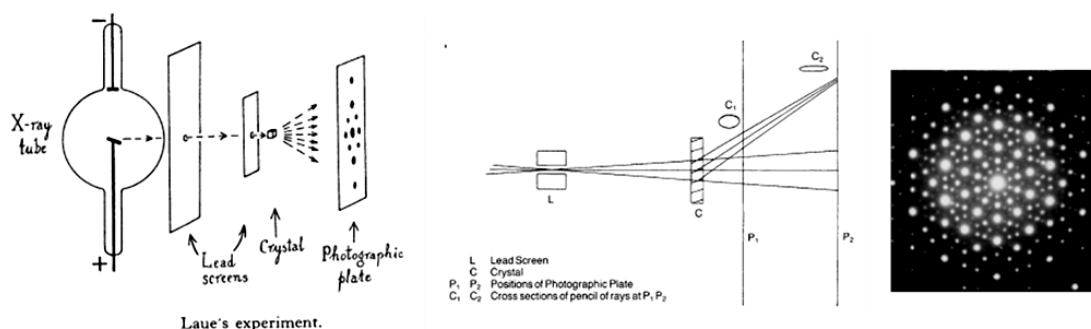


Figura 54. Experimento de Laue da difração por cristais. À direita o padrão de difração de um *quasi*-cristal.

Os raios podem ser gerados tanto pela transição eletrônica de elétrons (Tubo de Crookes) ou pela desaceleração de partículas energéticas carregadas (Síncrotron).

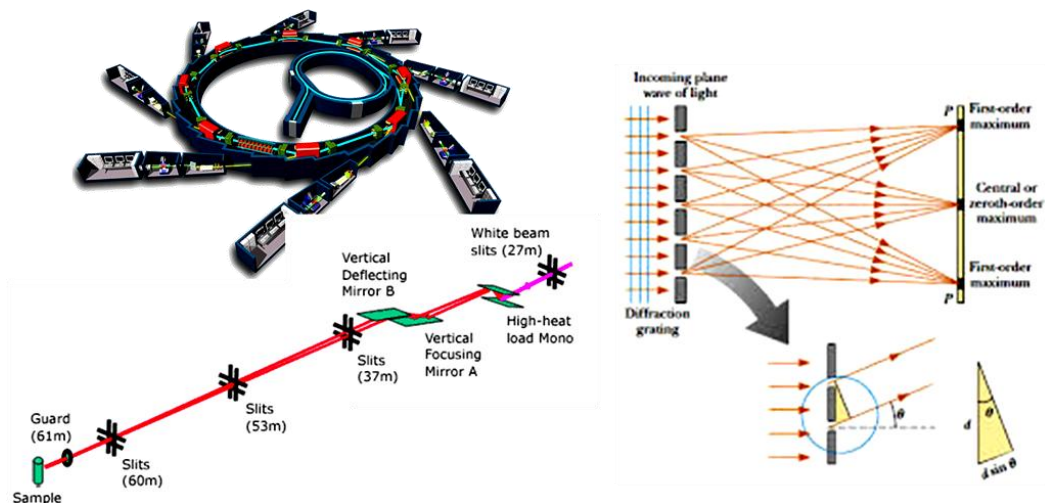


Figura 55. Representação de um acelerador de partículas. Cada canal possui uma saída de comprimentos de onda diferentes, após sua saída pelo no canal, os raios passam por uma série de fendas e espelhos para a colimação e foco do feixe. A passagem dos raios-X pela amostra gera um padrão de difração que é característico do arranjo das moléculas na amostra.

Os padrões de difração podem ser interpretados como a interferência construtiva de raios que são refletidos com certa periodicidade, sendo os planos de reflexão de um cristal definidos pelos índices de Müller.

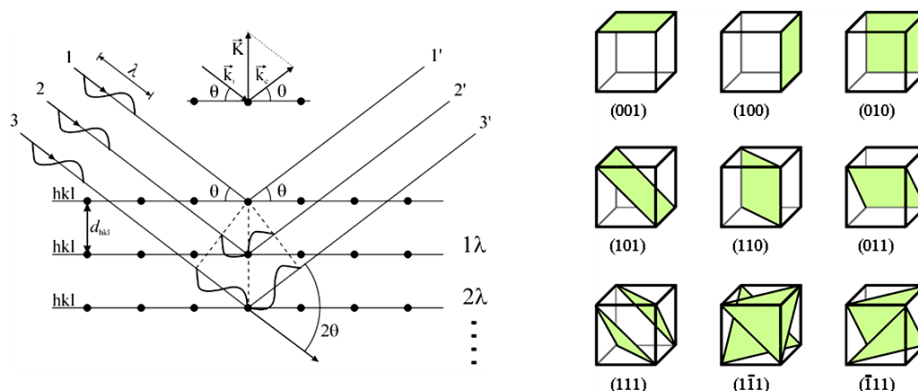


Figura 56. Construção da Lei de Bragg e a representação dos índices de Müller em um arranjo tridimensional.

Assim, Bragg determinou que cada plano que se repete periodicamente irá refletir a onda eletromagnética de forma a construir uma soma de termos, para um mesmo ângulo de incidência do raio, sempre que a diferença de caminho percorrido entre os dois planos for um número inteiro de comprimento de onda, a chamada Lei de Bragg (equação 3).

$$2d \sin \theta = (n\lambda) \quad (3)$$

Dessa forma, cada pico observado é resultado de uma soma de vários raios refletidos por diferentes planos que seguem a mesma periodicidade (por exemplo camadas). Quando mais definidos são esses planos das camadas, as maiores ordens de reflexão também serão observadas (001, 002, 003...). Isso

acontece porque em outro ângulo serão observadas as interferências construtivas das camadas que apresentarem uma diferença de caminho de  $2(n\lambda)$ ,  $3(n\lambda)$ , e assim sucessivamente. Esses picos são chamados de maiores ordens de reflexão ou "harmônicas".

A relação entre as distâncias reais e as distâncias no espaço recíproco, representadas por "q" ou "s" (que são os chamados vetores de espalhamento), são inversamente proporcionais. Assim, um espalhamento em baixos ângulos, ou baixos valores de q, representa as reflexões de maiores distâncias (distância entre planos de camadas por exemplo), enquanto que espalhamento à altos ângulos ou altos valores de q estão relacionados com distâncias menores (distâncias entre as moléculas dentro de uma mesma camada) .

As distâncias no espaço real e espaço recíproco são inversamente proporcionais. Já o vetor de espalhamento se relaciona proporcionalmente com o ângulo de reflexão  $2\theta$ . As variáveis se relacionam pelas seguintes equações:

$$d = \frac{2\pi}{q} \quad (4)$$

$$|q| = \frac{4\pi \sin\theta}{\lambda} \quad (5)$$

Considerando essas características, os padrões obtidos em duas dimensões podem ser extremamente útil na identificação inequívoca de mesofases.<sup>106</sup> Podemos considerar duas técnicas complementares: o *Small Angle X-Ray Scattering* (SAXS) e o *Wide Angle X-Ray Scattering* (WAXS) (Figura 57).

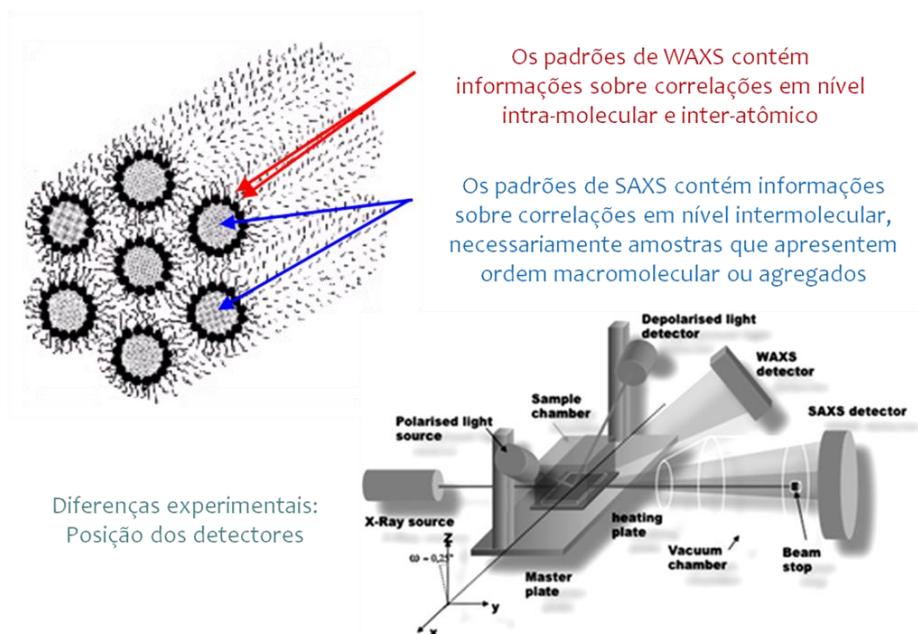


Figura 57. Relação entre espaço real e as técnicas de SAXS e WAXS.



Na prática, as duas técnicas são um método de análise de difração de raios X (XRD), diferindo apenas experimentalmente na posição dos detectores. Essa diferenciação é feita devido à resolução obtida em cada técnica, uma vez que a distância percorrida pelo raio que é espalhado em ângulos mais altos é maior considerando um mesmo plano de detecção.

Considerando as propriedades anisotrópicas dos cristais líquidos é possível o alinhamento da amostra com um campo magnético. Com os domínios de forma randômica, o espalhamento será isotrópico, observando-se apenas um círculo concêntrico. Na amostra alinhada, os padrões obtidos em WAXS e SAXS se alteram, uma vez que os domínios dentro do capilar da amostra estão todos orientados. Assim, os espalhamentos em  $q$  paralelo ( $q_{||}$ ) são provenientes das camadas alinhadas paralelamente com o campo magnético, relacionadas com o SAXS. Já os espalhamentos equatoriais com  $q$  perpendicular ( $q_{\perp}$ ) serão provenientes às distâncias entre as moléculas dentro das camadas (WAXS), distâncias que são ortogonais com relação às distâncias das camadas (Figura 58).

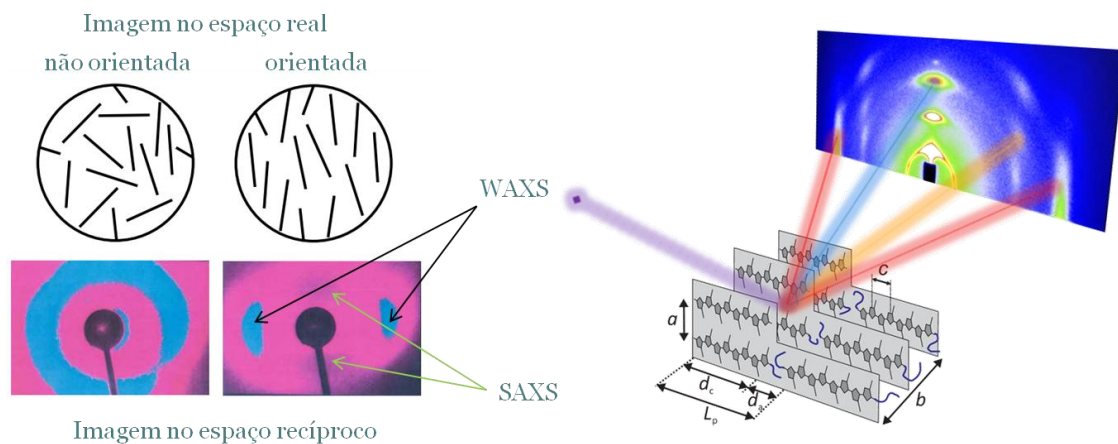


Figura 58. Diferenças nos padrões SAXS e WAXS de uma amostra alinhada ou não.

A grande vantagem da técnica é a diferenciação inequívoca da mesofase pelos padrões obtidos com amostras alinhadas. O padrão de difração é considerado à impressão digital da mesofase em questão, uma vez que cada uma delas possui um espalhamento bem característico (Figura 59).

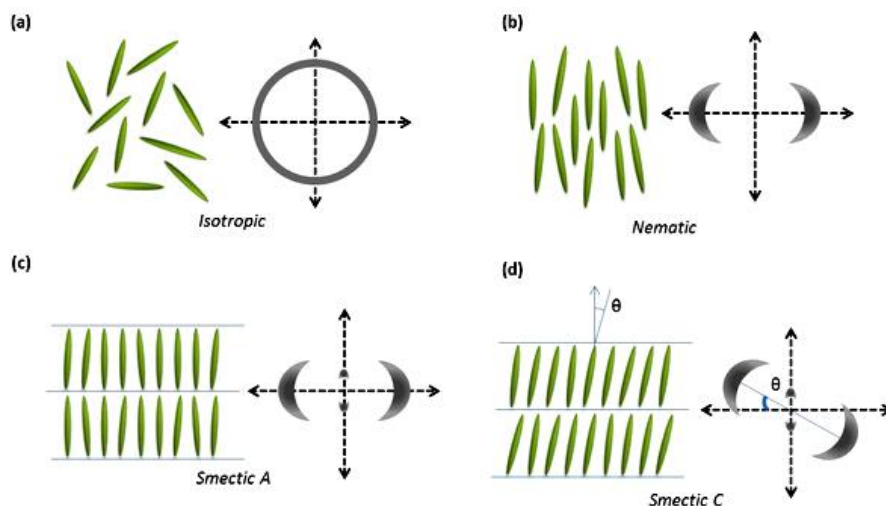


Figura 59. Exemplos de difração de raios X de amostras alinhadas nas fases clássicas nemática, SmA e SmC.<sup>107</sup>

Dessa forma, a análise de XRD de amostra alinhada é indispensável para a correta identificação as mesofases. Tal técnica é definitiva para afirmar o tipo de ordenamento tanto a nível macromolecular (formação de camadas, colunas, etc.) quando a nível intermolecular (distância entre moléculas e seu arranjo dentro de uma camada/coluna).

## 2.4 Voltagem Triangular (AC FIELD)

A voltagem triangular é uma análise exclusiva de compostos com características polares, uma vez que a técnica se baseia na avaliação da resposta elétrica do material com relação à um campo elétrico aplicado na amostra. Para isso, a amostra necessita ser inserida em uma cela (Figura 57) contendo eletrodos de ITO (*Indium Tin Oxide*), que é transparente, uma vez que a mudança de textura e birrefringência do material por MOLP deve ser acompanhada .

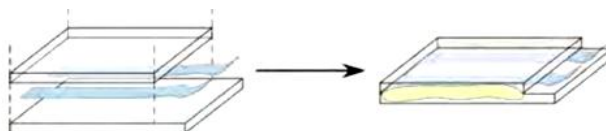


Figura 60. Esquema de fabricação de uma cela transparente com eletrodos de ITO para medidas elétricas.

O material líquido cristalino é inserido na cela por capilaridade, assim a amostra sólida é colocada em contato com a cela no orifício de abertura e aquecida até seu ponto de clareamento. Ao entrar no estado isotrópico o líquido flui para o interior da cela preenchendo-a. Os contatos de ITO são conectados ao circuito que será utilizado.

Ao entrar na cela as moléculas se alinham devido à presença do material presente na superfície do vidro. Um alinhamento homeotrópico pode ser obtido com a utilização de surfactantes na superfície. Já o alinhamento homogêneo (planar) é obtido quando se utilizam poliimidas no tratamento do vidro. A direção de fricção (*rubbing*) determina a orientação das moléculas nas superfícies e impõe o arranjo no interior da amostra (Figura 61).

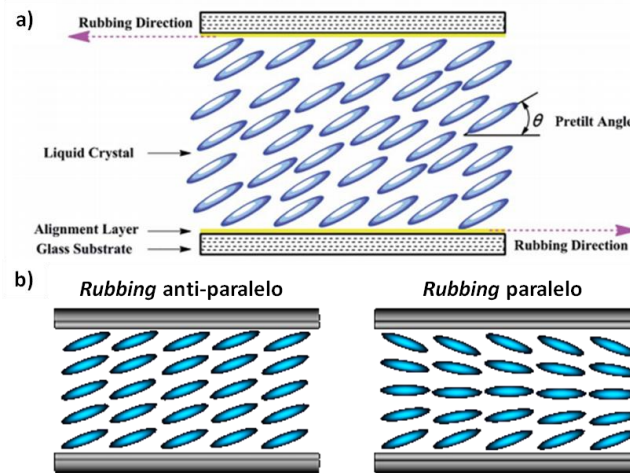


Figura 61. Cella de alinhamento planar. a) O *rubbing* da poliimida da superfície superior e inferior de forma anti-paralela gera tal orientação. b) Comparação entre o *rubbing* anti-paralelo e paralelo.

Cristais líquidos não são isolantes, tal material ensanduichado entre os eletrodos de ITO são um dielétrico, assim a cela de cristal líquido pode ser considerada como um resistor (R) e um capacitor (C) conectados em paralelo. A corrente  $I(t)$  induzida em uma cela de cristal líquido ferroelétrico pode ser escrita como uma soma de três contribuições: a primeira devido à acumulação de carga no capacitor ( $I_c$ ), a segunda pelo realinhamento devido à polarização ( $I_p$ ) e a terceira pelo fluxo iônico ( $I_i$ ), assim obtemos:

$$I = I_c + I_p + I_i = C \frac{dV}{dt} + \frac{dP}{dt} + \frac{V}{R} \quad (6)$$

onde P é a quantidade de carga acumulada devido ao realinhamento da polarização. Dessa forma, se torna complicado extrair a corrente devido apenas à polarização reversa gerada como resposta à aplicação de um campo elétrico das correntes capacitivas e iônicas.

Um método bastante eficiente e que tem sido utilizado desde a sua implementação é o uso de uma corrente alternada na forma de onda triangular. A forma da onda permite uma separação direta na integração do pico da resposta elétrica, uma vez que as correntes se somam de forma que a integral



tangente à curva é resultado apenas da polarização devido ao realinhamento das moléculas como resposta ao campo elétrico (Figura 62).<sup>108</sup>

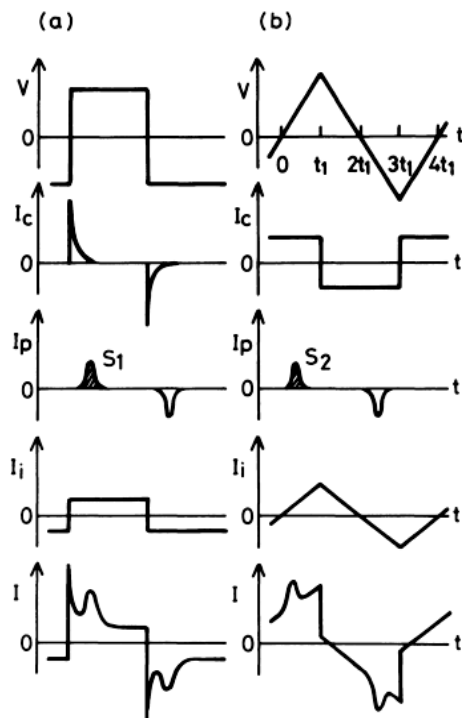


Figura 62. Comparação da resposta elétrica do sistema utilizando-se diferentes funções de onda.<sup>108</sup>

a) Uso da onda quadrada e contribuições das correntes devido à capacitância da cela ( $I_c$ ), da corrente reversa gerada pela polarização do sistema ( $I_p$ ) e a corrente do fluxo iônico devido à componentes iônicas no sistema ( $I_i$ ). Observa-se que a corrente resultante  $I$  da soma de todos os processos é complexa do ponto de vista de obtenção da corrente de polarização ( $I_p$ ). Já em b) observa-se as mesmas contribuições quando é utilizada uma onda triangular. A partir da corrente resultante  $I$  é possível obter  $I_p$  diretamente pela integração da curva acima da linha que tangencia a onda triangular, sendo um método direto para a medida de  $P_s$  em cristais líquidos ferroelétricos e antiferroelétricos.

A polarização espontânea é uma característica de materiais ferroelétricos, e o valor obtido está diretamente relacionado com o tempo de resposta na aplicação em um dispositivo eletro-óptico. Além disso, a técnica permite observar a existência de fases ferro- e antiferroelétricas. A distinção ocorre pela observação de um ou dois picos a cada meia onda.

Materiais ferroelétricos apresentam apenas um pico a cada meia onda. Isso ocorre porque a características desses materiais é de apresentar polarização espontânea que só pode ser revertida com a aplicação de um campo elétrico com sentido contrário. Assim, será observado um pico com a aplicação do campo, o qual só aparecerá novamente na próxima meia onda quando for aplicado campo de mesma intensidade e sinal inverso. Já materiais antiferroelétricos apresentam dois picos a cada meia onda. Diferentemente dos ferroelétricos, tais materiais retornam ao seu estado fundamental com a remoção do campo elétrico (ligeiramente antes de zero, devido à voltagem de *threshold*). Assim, a cada meia onda será observado o pico de polarização das camadas com polarização oposta que se reorganizam com a aplicação do campo e quando o campo é removido estas camadas retornam ao seu estado inicial gerando um novo pico de polarização (Figura 63).<sup>7</sup>

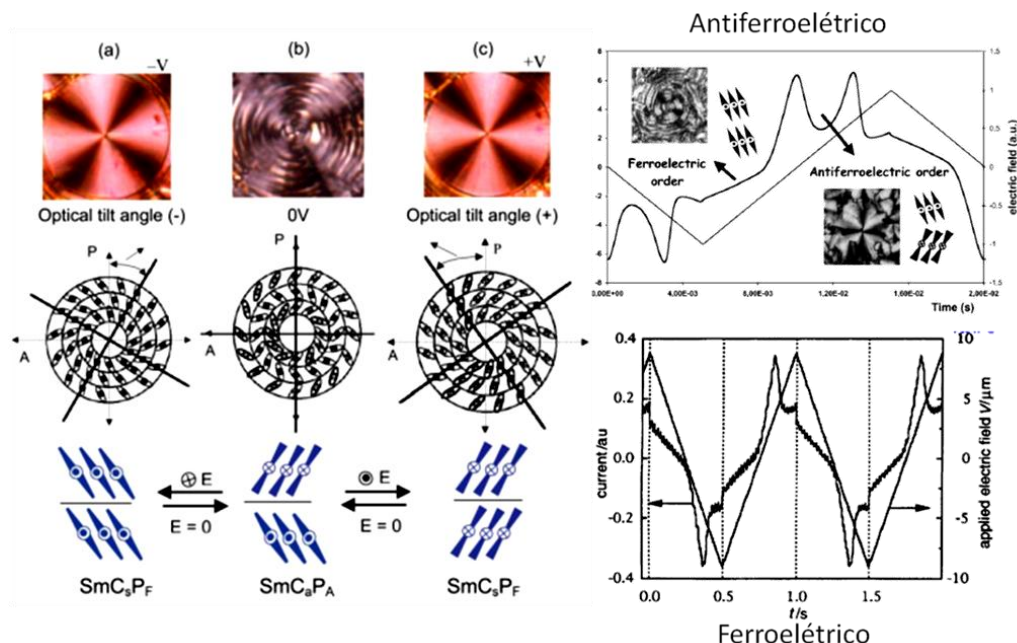


Figura 63. Esquema mostrando as etapas da resposta eletroóptica de um material antiferroelétrico dependendo do campo. Na direita abaixo um exemplo de resposta de um cristal líquido ferroelétrico.<sup>7</sup> Reproduzida com permissão da ref. 7.

Dessa forma, tal técnica constitui a parte mais importante da observação de mesofases polares, sendo indispensável para a correta caracterização dos cristais líquido ferro e antiferroelétricos.

## 2.5 Geração de Segundo Harmônico (SHG)

A Geração de Segundo Harmônico (*Second Harmonic Generation* - SHG) é uma técnica utilizada para caracterizar materiais que apresentem susceptibilidade não-linear de segunda ordem, característico de materiais que apresentam óptica não-linear. A diferença do índice de refração nas três dimensões é um requisito para a observação de tal propriedade. Cristais líquidos banana por possuírem uma estrutura biaxial e por vezes polar por natureza, são grandes candidatos a apresentarem essa propriedade.<sup>109–111</sup>

A análise consiste na avaliação da exibição de susceptibilidade não linear de segunda ordem ( $\chi^2$ ) pela amostra, que é a propriedade que um material tem de gerar o segundo harmônico da frequência do campo elétrico incidente (Figura 64).<sup>109,112–114</sup>

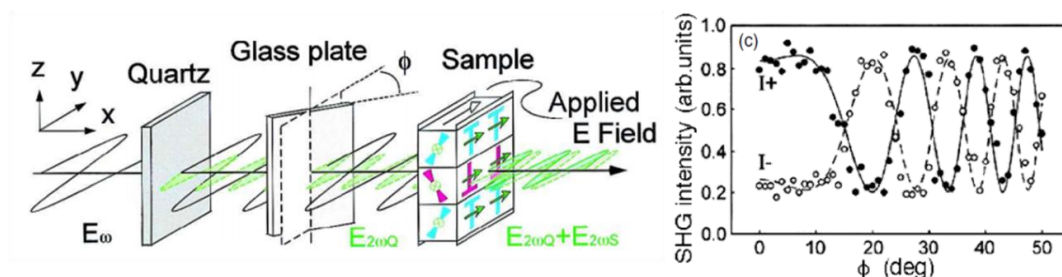


Figura 64. Esquema de montagem para a análise de SHG e sua análise gráfica.<sup>14</sup> Reproduzida com permissão da ref. 14.

Este método é bastante útil não só pela caracterização da polaridade, mas também para a determinação da simetria do meio, uma vez que  $\chi$  tem diferentes combinações de componentes zero e não-zero dependendo da simetria do sistema.

## 2.6 Microscopia Eletrônica de Transmissão de Fratura Congelada (FFTEM)

A Microscopia Eletrônica de Transmissão de Fratura Congelada (*Freeze-Fracture Transmission Electron Microscopy* - FFTEM) é uma das técnicas definitivas complementares na identificação de mesofases, onde a topologia da mesofase pode ser obtida pelo confinamento da mesma no congelamento da amostra. Uma vez que nas mesofases os cristais líquidos não tem posições fixas como em cristais, a microscopia de transmissão não pode ser realizada diretamente, assim, é necessária a preparação da amostra pelo congelamento da mesofase com propano líquido.

A análise consiste na avaliação da topologia do cristal líquido pela preparação de uma superfície metálica que servirá como molde na análise de TEM. Primeiramente a amostra é preparada pelo confinamento entre duas placas. A amostra é então aquecida levando-se até a mesofase. Na mesofase a amostra é mergulhada em propano líquido para que se "congele" o cristal líquido. Após o congelamento a amostra é fraturada e sobre a sua superfície é evaporado o metal (platina). Após a gravação do metal o mesmo é recoberto com carbono que servirá de suporte. O cristal líquido é então removido e o molde contendo a topologia da mesofase é analisado (Figura 65).<sup>115</sup>

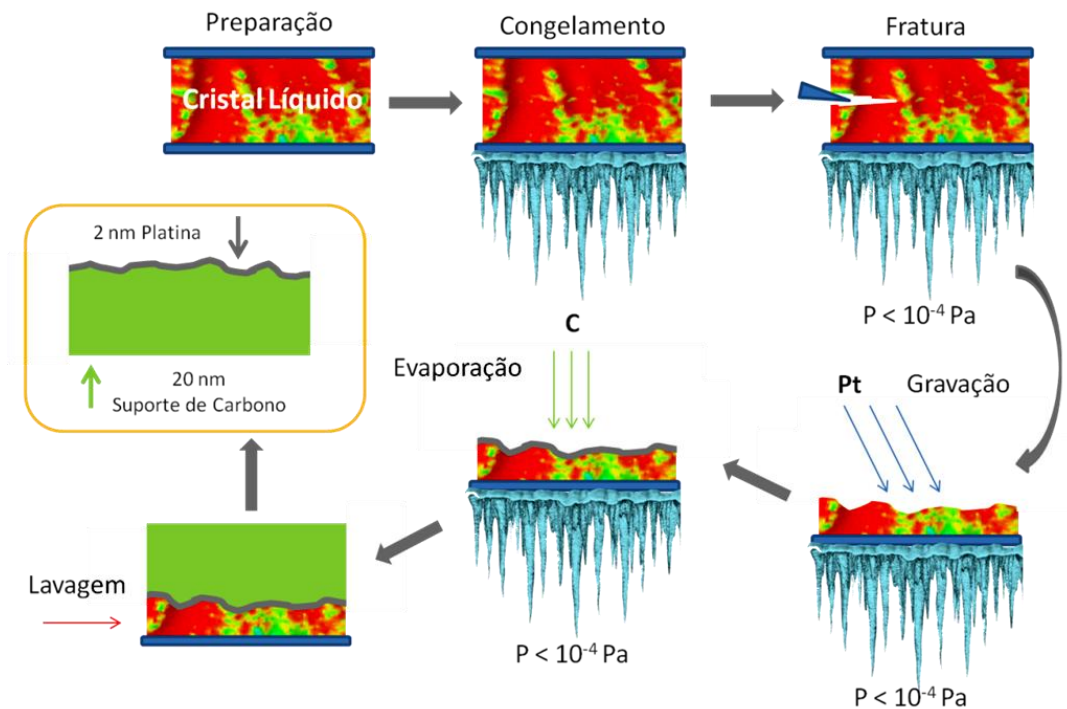


Figura 65. Esquema de preparação da amostra para a análise de FFTEM. A análise é feita com a gravação em Pt. da topologia do cristal líquido congelado e fraturado na mesofase.

A análise de FFTEM é extremamente importante para a elucidação de mesofases desconhecidas e para a confirmação de estruturas tais como *dark conglomerates* e  $N_{TB}$ . Ao lado do XRD, tal técnica se torna definitiva para assinalar com segurança uma fase ainda desconhecida na literatura.

## 2.7 Microscopia de Luz Refletida Despolarizada (DRLM)

A Microscopia de Luz Refletida Despolarizada (*Depolarized Reflected Light Microscopy - DRLM*) é a técnica utilizada na análise de filmes livremente suspensos (*Freely Suspended Films - FSF*). Os filmes livremente suspensos são preparados para obtenção de um número pequenos de camadas esmélicas, de forma que se possa avaliar suas propriedades com números de camadas pares e ímpares em tais filmes.<sup>116–118</sup>

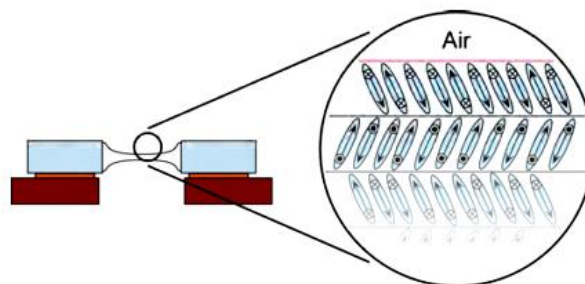


Figura 66. Preparação do filme livremente suspenso.

Muitas vezes não podemos determinar por XRD, MOLP ou voltagem triangular a mesofase. Como vimos, a textura mesofase SmA e SmCa são praticamente idênticas, pois duas camadas SmCa são na média um arranjo SmA. Sendo assim, apenas com um número ímpar de camadas na mesofase seria possível determinar se ela é de fato inclinada (SmCa) ou não (SmA).<sup>119</sup> A DRLM utilizada o excedente de polarização em filmes de camadas pares e ímpares para determinar as propriedades polares (Figura 67).

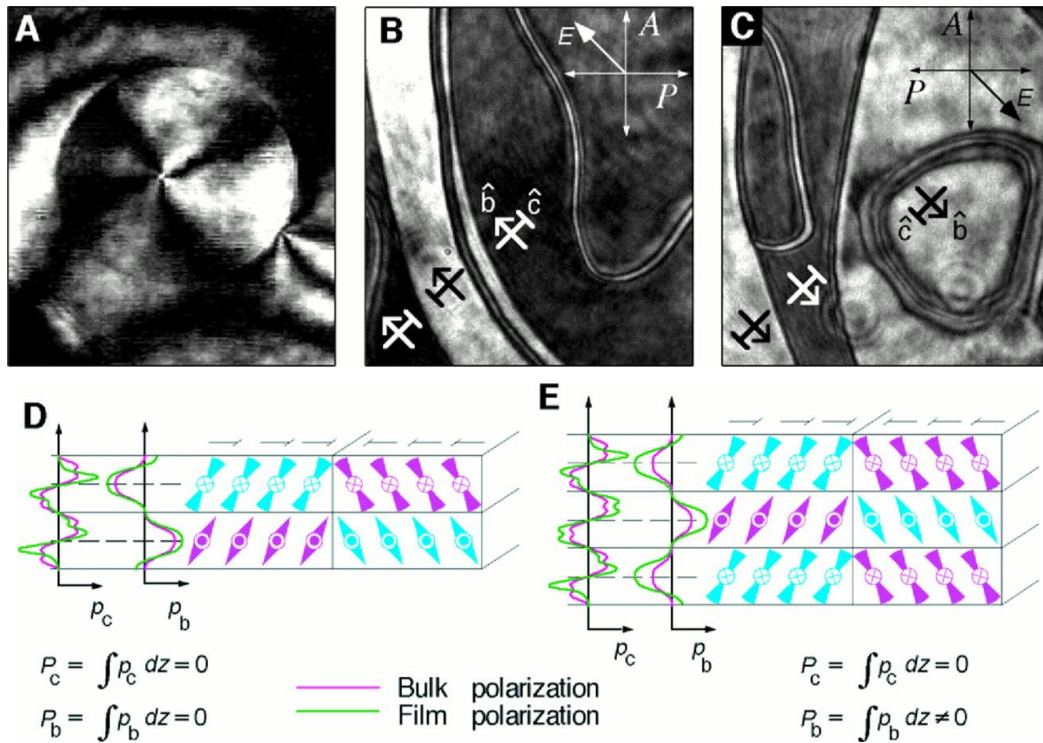


Figura 67. Análise por DRLM.<sup>119</sup> Os efeitos da polarização em um filme de número par ou ímpar de camadas esmélicas. No caso de uma fase  $SmC_sP_A$ , haverá polarização diferente de zero em camadas ímpares e zero em camadas pares, sendo observada pela microscopia tal polarização remanescente ou não. Reproduzida com permissão da ref. 119.

Em uma amostra  $SmC_aP_F$ , por exemplo, um filme com camadas pares consistirá em excedente zero de polarização, enquanto que em um filme de camadas ímpares a polarização será diferente de zero. O mesmo efeito não acontece com uma mesofase  $SmAP_F$ , por exemplo, onde sempre haverá polarização remanescente independente da paridade das camadas nos filmes, pela característica ortogonal da mesofase.

Esse método é bastante útil na distinção das fases descritas acima, uma vez que elas tem a mesma textura quando observadas por MOLP e apresentam o mesmo comportamento elétrico de não rotação dos feixes de extinção sob ação de um campo elétrico.

3

**ISOFTALATOS DERIVADOS DE ISOXAZÓIS E ISOXAZOLINAS:  
GRUPO 1A**

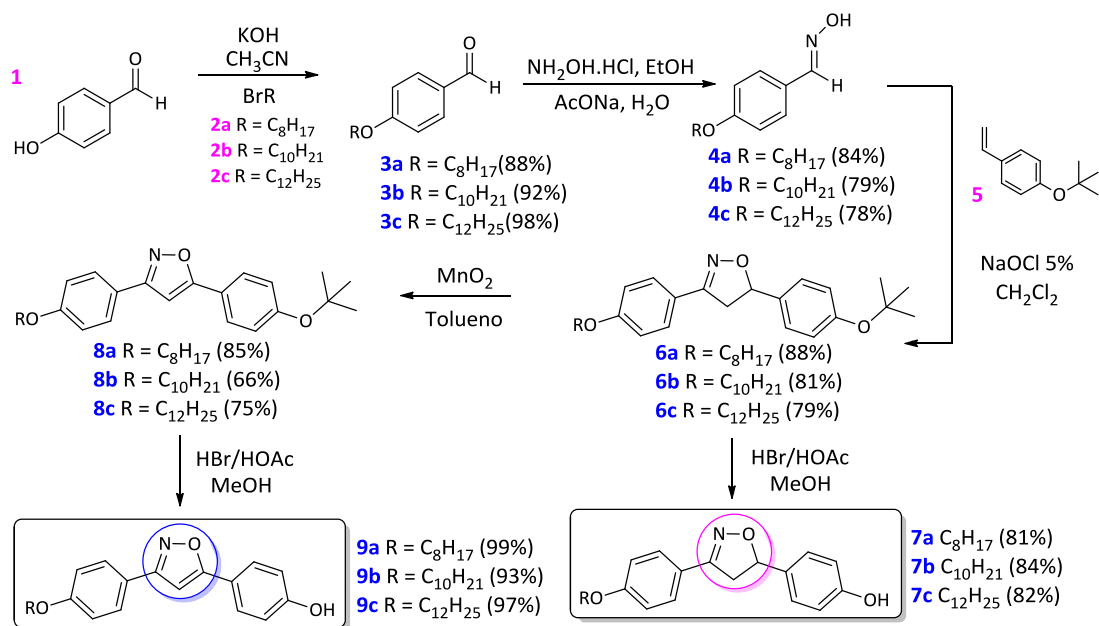


## CAPÍTULO 3. ISOFTALATOS DERIVADOS DE ISOXAZÓIS E ISOXAZOLINAS: GRUPO 1A

Conforme apresentado no capítulo 1, moléculas na forma de banana são geralmente arquitetadas pela ligação de funções orgânicas dispostas nas posições 1,3 do benzeno, entre outras, de forma a se obter a curvatura necessária do centro mesogênico. Pensando nisso, o desenho das moléculas deste capítulo foi feito de forma a se obter moléculas contendo os heterociclos Isoxazol e Isoxazolina dispostos lateralmente. Como esses heterociclos possuem elevados momentos de dipolo na direção do nitrogênio dos anéis, outra análise importante é a inversão da posição dos mesmo na estrutura, a qual também foi avaliada neste tópico.

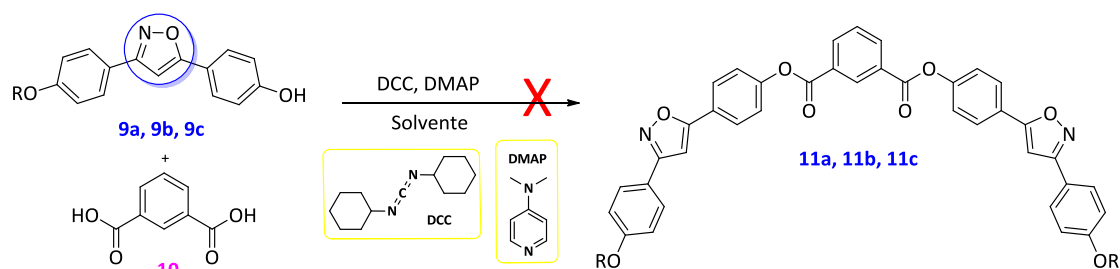
### 3.1 Grupo 1A1 - Isoftalatos derivados de 3,5-diarilisoexazóis e isoxazolinas

A síntese do grupo A1 envolveu a preparação de fenóis derivados de isoxazóis e isoxazolinas que foram obtidos todos em bons rendimentos a partir das reações de alquilação, oximação, cicloadição [3+2] 1,3-dipolar, oxidação e desproteção, respectivamente, conforme Esquema 1.



Esquema 1. Síntese dos fenóis **9a-c** e **7a-c** derivados de 3,5-diarilisoexazóis e 3,5-diarilisoexazolinas.

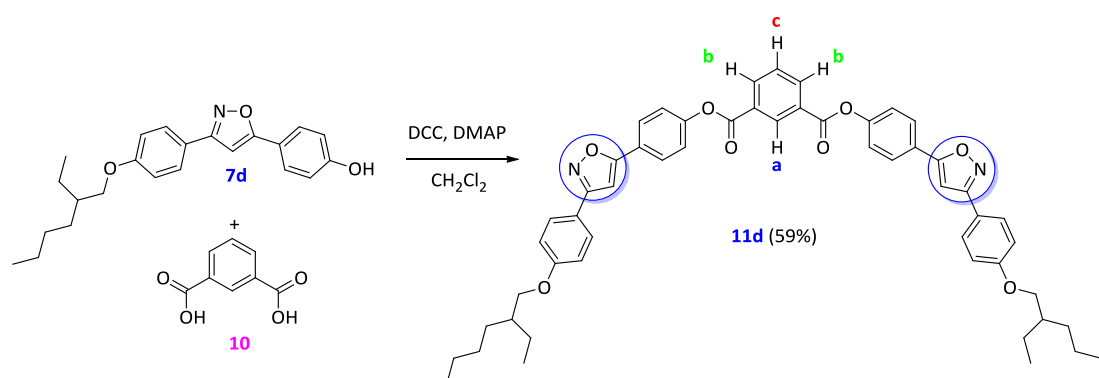
Através da reação de esterificação de 1 equivalente do ácido isoftálico (**10**) e 2,1 equivalentes dos fenóis **9a-c** se esperava obter as moléculas bananas derivadas de isoxazol, entretanto nenhuma das tentativas levou a formação dos produtos (Esquema 2).



Esquema 2. Esterificação do ácido isoftálico para síntese das bananas derivadas de isoxazol.

Foram utilizados  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  e THF como solventes em temperatura ambiente e tolueno sob refluxo, em nenhuma das três tentativas observou-se a formação do produto, devido à baixa solubilidade dos compostos que possivelmente diminui ainda mais após a esterificação de um dos lados do ácido, não levando ao prosseguimento para diesterificação.

Na tentativa de aumentar a solubilidade as isoxazolininas análogas foram utilizadas sob as mesmas condições, já que são mais solúveis que os isoxazóis, contudo, encontrou-se a mesma dificuldade com relação à solubilidade das reações, não levando à formação de nenhum dos compostos desejados. Pensando em testar a condição reacional utilizou-se um fenol com cadeia alquílica ramificada (**7d**) preparado sobre as mesmas condições descritas no Esquema 1. Com aumento da solubilidade da reação foi possível obter o produto desejado puro com bom rendimento, considerando recristalizações sucessivas para remoção das impurezas e materiais de partida restantes (Esquema 3).



Esquema 3. Síntese da banana derivada de isoxazol **11d**.



O espectro de ressonância magnética nuclear de  $^1\text{H}$  (RMN de  $^1\text{H}$ ) confirma a formação do produto (Figura 68), com os sinais destacados provenientes do núcleo 1,3-dissubstituído do benzeno e integral para dois no sinal referente ao hidrogênio do núcleo isoxazol ( $\delta = 6,80$  ppm), disposto simetricamente com relação ao núcleo curvo. O sinal de  $\text{H}_a$  aparece como um tripleto em 9,07 ppm devido ao acoplamento *meta* com o  $\text{H}_b$  ( $^4J = 1,5$  Hz) em 8,53 ppm, que por sua vez se apresenta como um duplo dubleto pelo mesmo acoplamento com  $\text{H}_a$  e acoplamento *orto* com  $\text{H}_c$  ( $^3J = 7,8$  Hz).

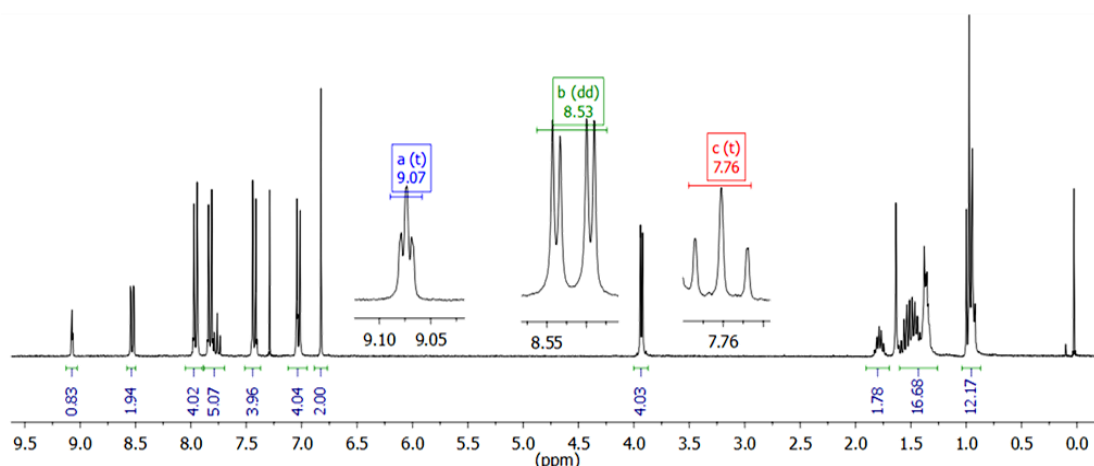


Figura 68. Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) do composto **11d**.

Embora o produto tenha sido obtido, não foi observado comportamento líquido-cristalino, o que já era esperado, uma vez que cadeias alquílicas ramificadas não favorecem a formação de mesofases. Entretanto, pode-se provar que o grande problema da reação é a solubilidade dos materiais, já que a reatividade de todos os fenóis utilizados são similares.

Buscando outro procedimento de ativação da reação de esterificação, utilizado para síntese de amidas, o produto desejado não foi formado, mas foi possível obter um produto líquido-cristalino, observado por MOLP (Figura 69).

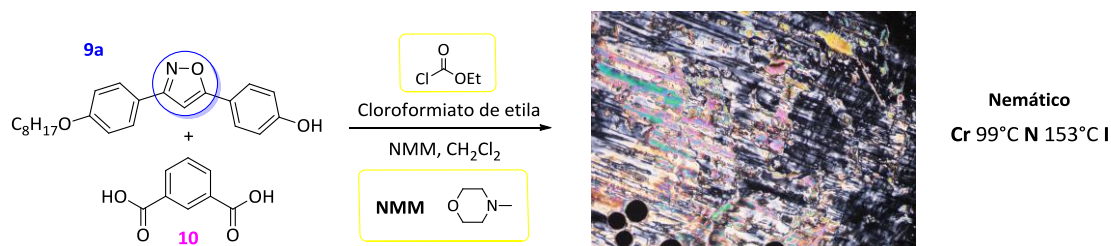


Figura 69. Reação entre o ácido **10** e o fenol **9a**.

A reação utilizando cloroformiato de etila e *N*-Metilmorfolina levou a formação do composto **12** (Figura 70), um carbonato líquido-cristalino com temperatura de fusão abaixo de 100°C, o que é de grande interesse na área de materiais líquido-cristalinos, pois pode-se construir novas moléculas similares com abaixamento do ponto de fusão para temperaturas próximas à ambiente.

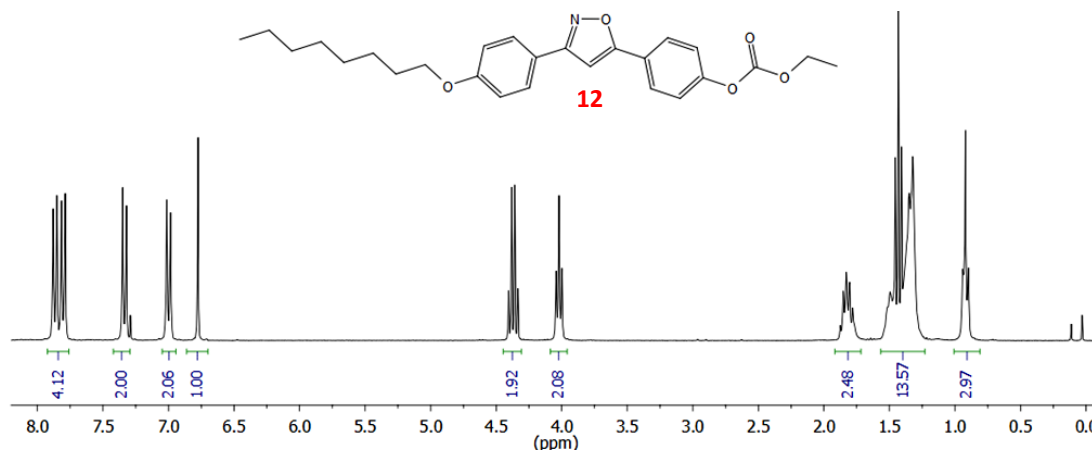
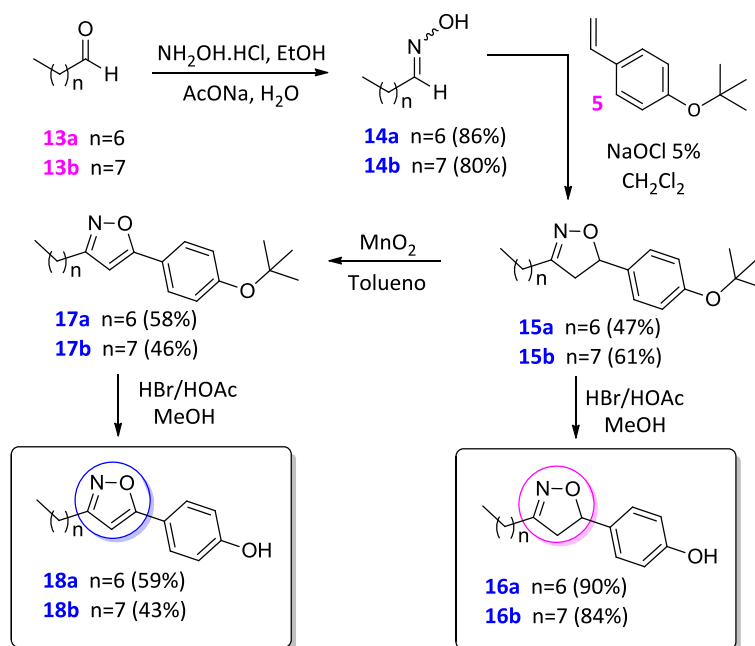


Figura 70. Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) do carbonato líquido-cristalino **12**.

Após inúmeras tentativas frustradas de obtenção do produto, foi preparado o cloreto de ácido isoftálico para aumentar a reatividade e consequentemente levar a formação do produto com maior facilidade, entretanto, o problema de solubilidade persistiu e não se pode obter tais produtos. Outra tentativa seria feita alterando novamente os solventes, porém, obteve-se resultados paralelos que nos levaram a concluir que se tais moléculas apresentassem mesofases essas seriam em altas temperatura e os compostos extremamente insolúveis, levando a uma futura não aplicabilidade de tais materiais.

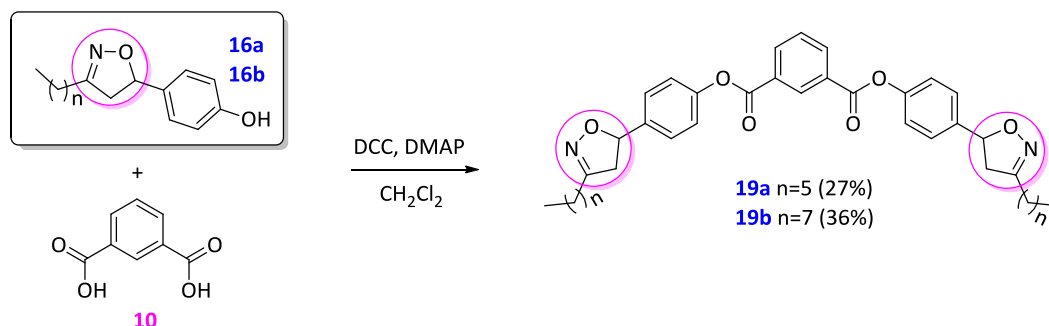
### 3.2 Grupo 1A2 - Isoftalatos derivados de 3-alkil-5-aryl isoxazóis e isoxazolininas

Na busca por moléculas banana com o isoxazol e a isoxazolina lateralmente dispostos, se propôs uma nova rota sintética com moléculas contendo um anel aromático a menos, para aumentar a solubilidade da reação de esterificação. Os 3-alkil-5-aryl isoxazóis e isoxazolininas foram preparados utilizando as mesmas condições descritas no item anterior (Esquema 4).



Esquema 4. Preparação dos fenóis derivados de isoxazol e isoxazolininas 3-alkil-5-arilsubstituídos.

De posse dos fenóis **16a-b**, a síntese das isoxazolininas na forma de banana foi feita utilizando-se o mesmo procedimento descrito no tópico anterior (Esquema 5), onde os isoftalatos **19a-b** foram obtidos com baixos rendimentos, devido à consecutivas recristalizações feitas para a remoção da DCU.



Esquema 5. Síntese dos diésteres derivados de isoxazolininas 3-alkil-5-arilsubstituídas.

A primeira análise foi feita por MOLP, onde foi observado o crescimento de esferulitas na cristalização. Além disso o termograma de DSC apresenta apenas um pico tanto no aquecimento quanto no resfriamento, sugerindo apenas uma transição Cr-Cr. Porém, devido à resultados obtidos em outros segmentos do trabalho, deve-se dar especial atenção para essa classe. A Figura 71 mostra as texturas observadas para o composto **19a** com os polarizadores cruzados (centro) e com os polarizadores descruzados no sentido horário (direita) e anti-horário (esquerda).

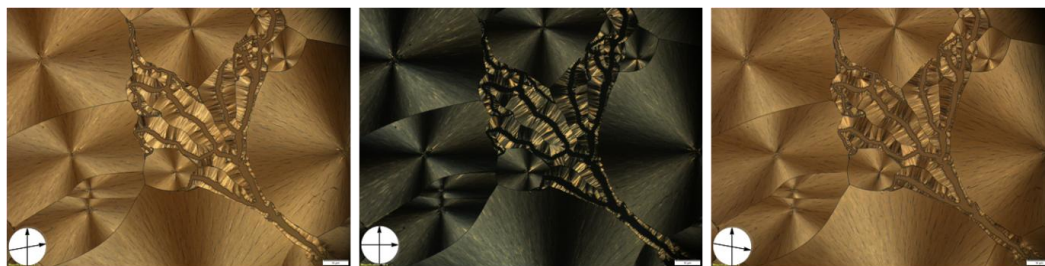
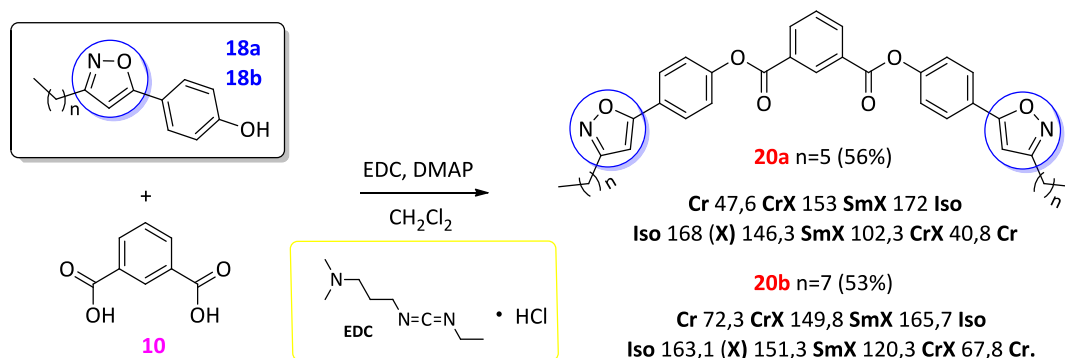


Figura 71. Textura esferulítica observada para o isoftalato **19a**, com o polarizador cruzado e com polarizadores descruzados em  $-10^\circ$  e  $+10^\circ$ .

A rotação de um dos polarizadores é feita quando se deseja obter informações sobre as propriedades de quiralidade macroscópica do material, conforme discutido para as mesofases B4 e *dark conglomerate*. É possível observar que os feixes escuros, quando o polarizador é rotacionado para a direita, se transformam nos brilhantes quando o polarizador é girado no outro sentido. Isso sempre ocorre com os feixes de extinção das esferulitas. O fenômeno só seria indicativo de possíveis conglomerados quirais, no caso de uma mesofase do tipo DC, por exemplo, se fossem observados domínios, como os da Figura 43. Embora essas mesofases sejam aparentemente completamente escuras quando os polarizadores estão cruzados, alguns resultados obtidos previamente mostraram que podem existir DC compostos de domínios pequenos que se apresentam na forma de esferulitas, além disso, esses DC também apresentam apenas um pico no termograma de DSC. A investigação desses materiais deve ser feita através de XRD e FFTEM para a comprovação de estrutura na forma cúbica com as deformações que definem esse tipo de mesofase, embora quase todos os resultados indiquem que o material em questão não apresenta mesomorfismo.

A síntese dos análogos isoxazóis é descrita no Esquema 6, utilizando-se dessa vez EDC como reagente substituto do DCC na reação de esterificação.



Esquema 6. Síntese dos diésteres derivados de isoxazol 3-álquil-5-arilsubstituídos.

A utilização de EDC substituindo o DCC melhora muito a finalização da reação, levando à maiores rendimentos. Isso acontece porque a ureia formada é solúvel na fase aquosa e é removida quase que totalmente durante a etapa de extração, não sendo necessárias inúmeras etapas de recristalização. Ambos os compostos apresentaram mesofase, sendo uma delas monotrópica, ou seja, foi observada apenas no resfriamento. O termograma de DSC do composto **20a** é mostrado a seguir (Figura 72).

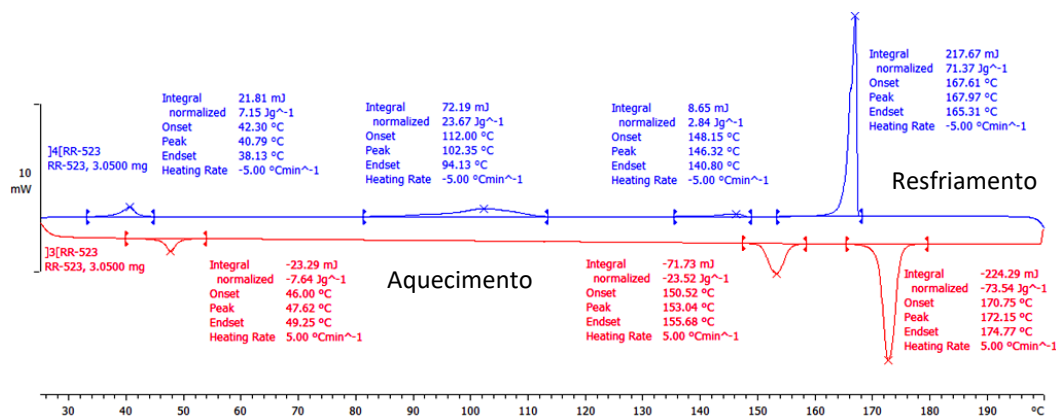


Figura 72. Termograma de DSC do composto **20a**.

Os picos de transições endotérmicas estão mostrados para baixo (*endo down*) e os exotérmicos para cima. Pode-se observar (curva azul) uma pequena transição de segunda ordem em torno de 146 °C, acompanhada de uma mudança na textura. Essa mudança foi observada para ambos os compostos e será melhor discutida para o composto **20b**.

Quando colocada em uma cela de aproximadamente 3  $\mu\text{m}$  de gap com alinhamento planar, a textura observada apresenta extrema baixa birrefringência, a qual não é tão acentuada quando da observação apenas entre lamina de vidro. A cela foi preenchida com a amostra a fim de observar a resposta eletroóptica do material, a qual, preliminarmente, apresentou picos de polarização (Figura 73). Relembrando que apenas o centro da cela utilizada é ativo frente à aplicação do campo.



Figura 73. Texturas observadas na mesofase (esquerda) e na fase cristalina (direita). Resposta eletroóptica na mesofase (centro). A textura no interior da parte ativa da cela se mantém após a remoção do campo.



A Figura 73 destaca duas regiões importantes para a observação, mostrando os limites da região ativa da mesma. Pode-se observar mudança na textura quando o campo é aplicado (esquerda). O mesmo não acontece logo abaixo da temperatura de transição do isotrópico para a mesofase (ainda não determinada). A mesma região é analisada à temperatura ambiente (direita), onde se observa a formação do cristal na região fora da área ativa e preservação do padrão da mesofase na região ativa. A coleta das medidas eletroópticas não foi completamente reprodutível. Além disso, não podemos descartar a possibilidade de resposta devido à impurezas iônicas no material, embora se tenha observado mudança na textura após a aplicação do campo. As medidas apresentadas neste trabalho foram coletadas de forma qualitativa no Departamento de Química e Bioquímica na Universidade do Colorado em Boulder, utilizando-se um osciloscópio e um gerador de frequência montados no próprio laboratório. As medidas quantitativas são feitas no departamento de Física da mesma Universidade, pois os softwares estão disponíveis para a geração dos gráficos e curvas de polarização dos mesmos. Houve uma divergência nas análises do compostos desta série, onde no instituto de Física não foi possível se observar nenhum pico de polarização, nem mesmo mudança da birrefringência do material na região ativa. Na tentativa de elucidar primeiramente o tipo de mesofase em questão, foram feitas as análises de raios X em uma e duas dimensões (Figura 74).

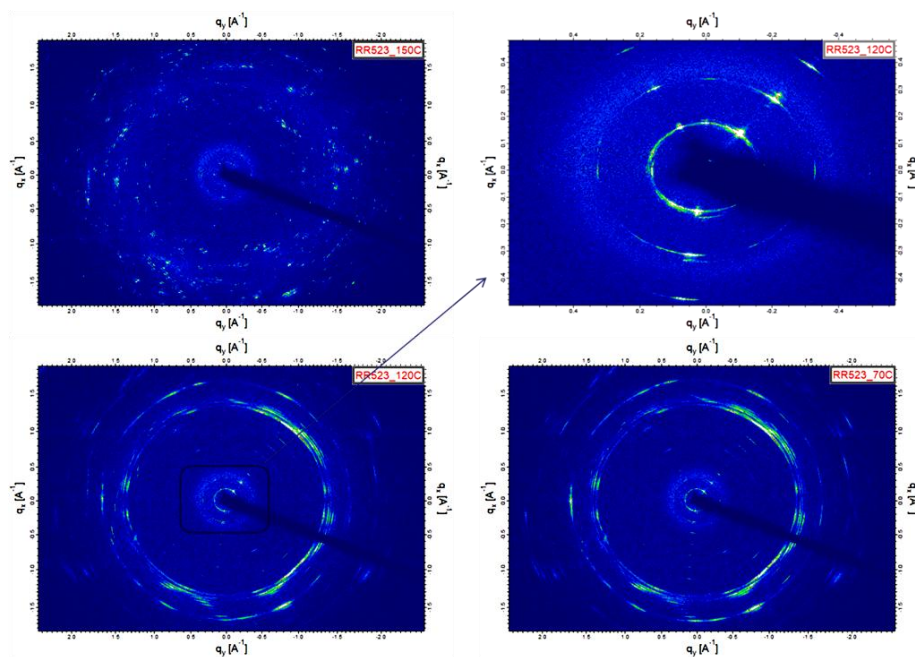


Figura 74. Padrão WAXS obtidos em diferentes temperaturas para o composto **20a**.

A Figura 74 mostra a sequência dos padrões de difração obtidos para cada uma das fases. É interessante notar que esses compostos apresentam uma estrutura mais ordenadas a altas temperaturas. A maior dificuldade na interpretação dos difratogramas foi devido à não possibilidade de alinhamento completo da amostra.

Como se pode observar, os picos de difração no padrão 2D não são círculos concêntricos, o que é uma característica da técnica quando a amostra é alinhada. Porém, como os picos não são simétricos, foi sugerido que o padrão em forma de Y na região de alto ângulo para o composto **20a** (Figura 74) não seria uma característica da amostra, e sim resultado da nucleação de diferentes domínios dentro do capilar. Assim, o *plot* 1D também fica comprometido para uma análise mais confiável (Figura 75).

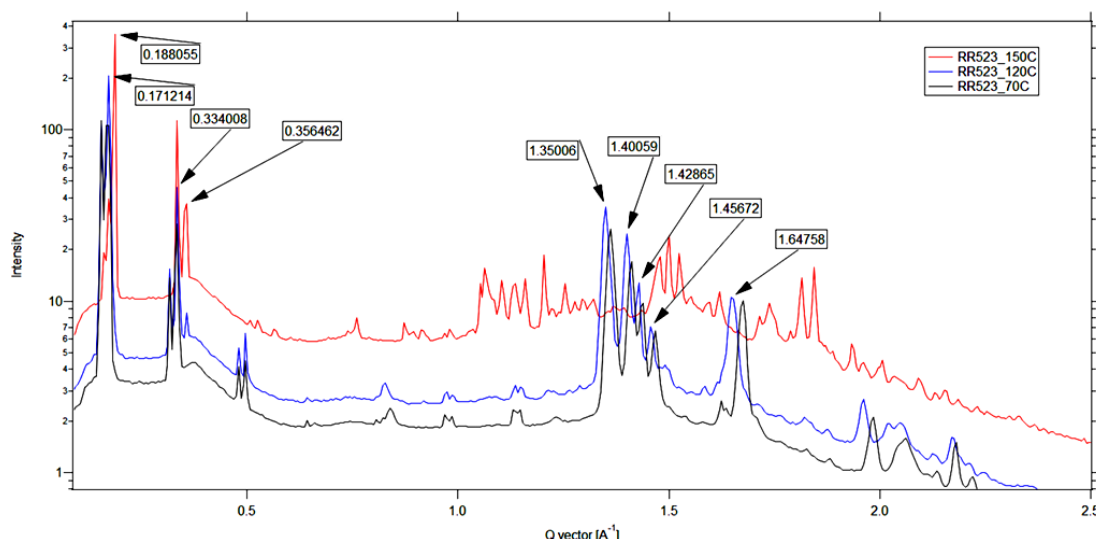


Figura 75. Difratograma nas diferentes fases do composto 20a.

Os múltiplos domínios dificultam a interpretação dos picos na região de alto ângulo, pois não se pode ter certeza se cada um deles é referente à apenas um plano de reflexão, ou se cada dois picos são a reflexão do mesmo plano em diferentes domínios. Se considerarmos o primeiro pico a 120 °C em  $q=0,171 \text{ \AA}^{-1}$  como sendo a distância entre camadas esmélicas, obtemos um valor de  $36,68 \text{ \AA}$  (utilizando-se a relação  $d=2\pi/q$ ). O comprimento molecular na sua forma mais estendida é representado na Figura 76.

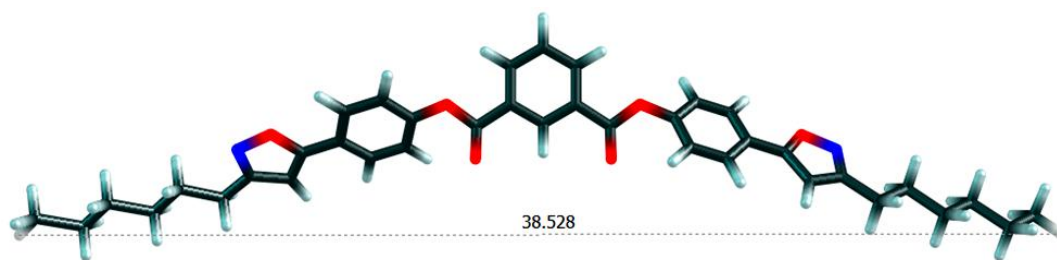


Figura 76. Geometria obtida para composto **20a** após a otimização geométrica utilizando-se o programa Gaussian 16, funcional B3LYP e função de base 6-31G(d).

Em temperaturas mais altas são observados muitos picos na região de alto ângulo, indicando uma organização mais cristalina. A sugestão de uma *blue phase* nesta temperatura estaria de acordo com o padrão de XRD observado. Na verdade essas fases são mesofases frustradas observadas apenas com cristais líquidos quirais, levando à uma formação de cilindros com as moléculas organizadas de forma helicoidal (Figura 77).<sup>31,120–123</sup> Esses cilindros se organizam em uma estrutura cúbica 3D, o que poderia levar ao padrão de difração observado para cristais.

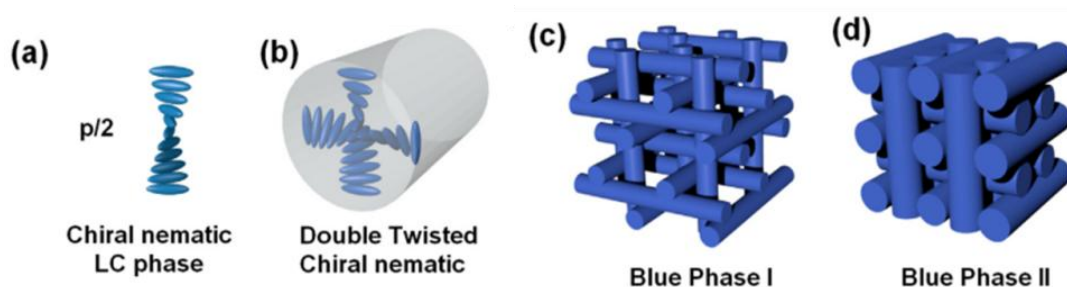


Figura 77. Representação esquemática da formação das mesofases *Blue Phase*.<sup>124</sup>  
Reproduzida com permissão da ref. 124.

O modelo proposto para formação da BP (X) foi construído utilizando-se a estrutura molecular mais estável obtida da otimização geométrica de uma molécula na fase gasosa. De forma empírica, a macroestrutura parece satisfazer a condição de dupla torção para a formação de uma BP (Figura 78). Cálculos de dinâmica molecular devem ser realizados para inferir sobre a organização de mais de uma molécula que interage em um espaço previamente definido.



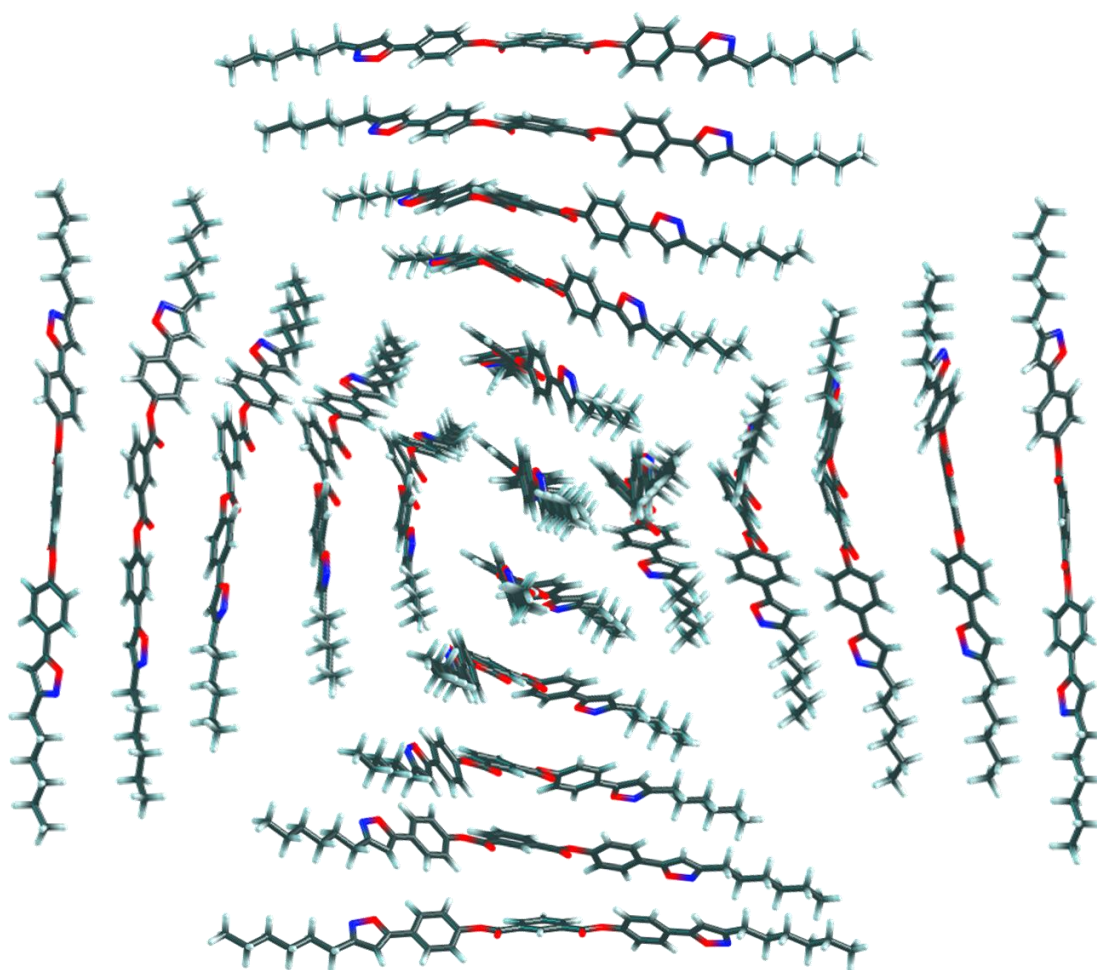


Figura 78. Modelo de dupla torção proposto para a formação de uma possível *blue phase* do composto **20a**.

O composto **20b** apresentou as mesmas características, porém se pode observar um melhor alinhamento da amostra no XRD. No termograma de DSC são destacadas as texturas observadas entre lâminas de vidro (Figura 79).

A textura azul da proposta BP se converte em uma textura na forma de paredes extremamente alinhadas, a qual nunca foi observada na literatura. A primeira hipótese levantada é de que essa estrutura poderia estar relacionada com uma mesofase B<sub>4</sub>, devido sua baixa birrefringência, porém, a sua textura é distinta de todas as observadas na literatura para os HNFs. Outra hipótese é de que os cilindros constituintes da BP se convertessem em uma estrutura em que estivessem extremamente compactados e alinhados horizontalmente. Além disso, apenas pode-se fazer uma atribuição correta da estrutura a partir da morfologia observada por FFTEM.

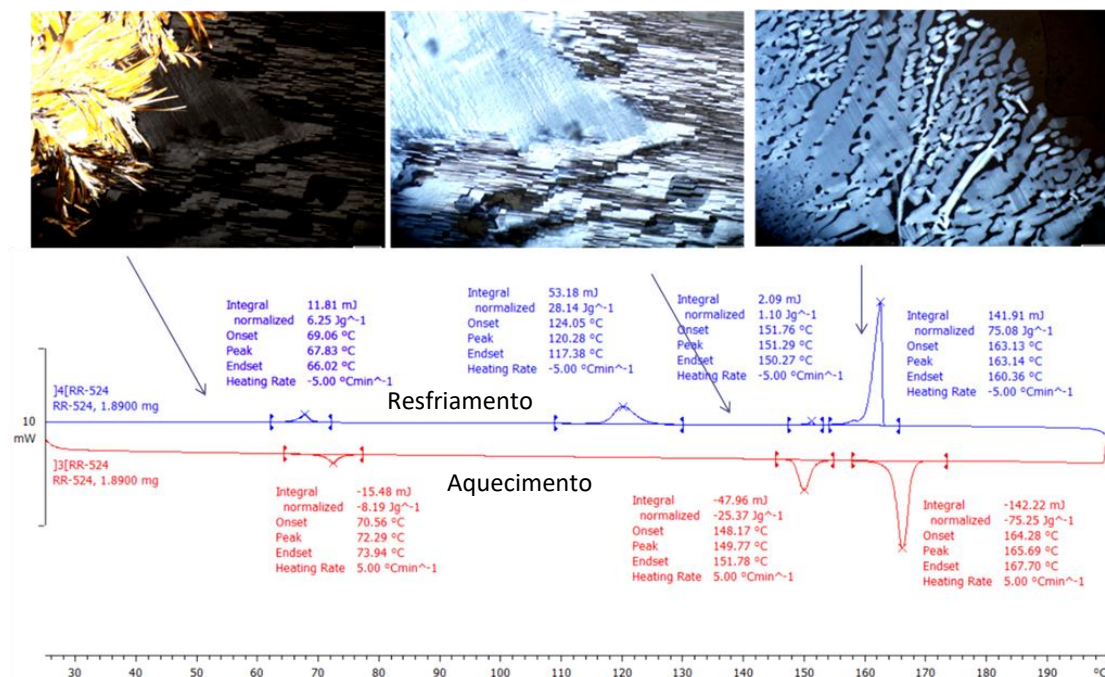


Figura 79. DSC do composto **20b** e suas respectivas texturas em cada fase observadas em lâminas de vidro.

A mesma resposta eletroóptica foi observada para o isoftalato **20b**. Após a cristalização, pode-se observar domínios quirais no sólido formado, tanto dentro da região ativa da cela (brilhante) quanto fora dela. Essa quiralidade macroscópica seria explicada pela memória da BP apresentada no início do resfriamento (Figura 80).

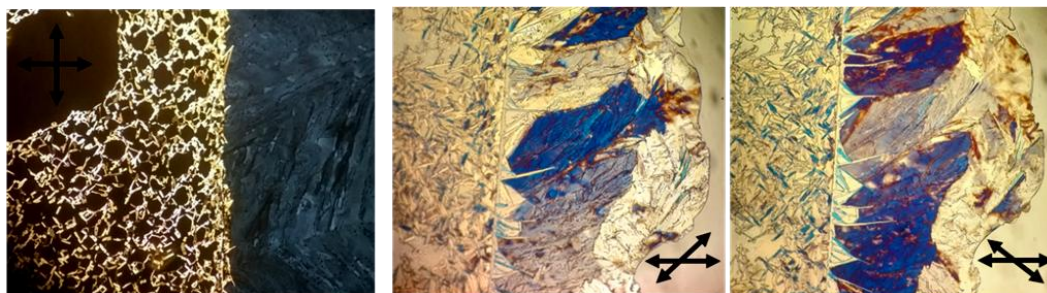


Figura 80. Texturas observadas por MOLP para o composto **20b** em uma cela de 3μm de gap.

Embora tenhamos chamado atenção que compostos banana são as primeiras estruturas quirais formadas a partir de moléculas aquirais, é interessante ressaltar, até onde vai nosso conhecimento, que BP's são formadas apenas por moléculas quirais. O padrão de difração deste composto em 135 °C é mostrado abaixo.

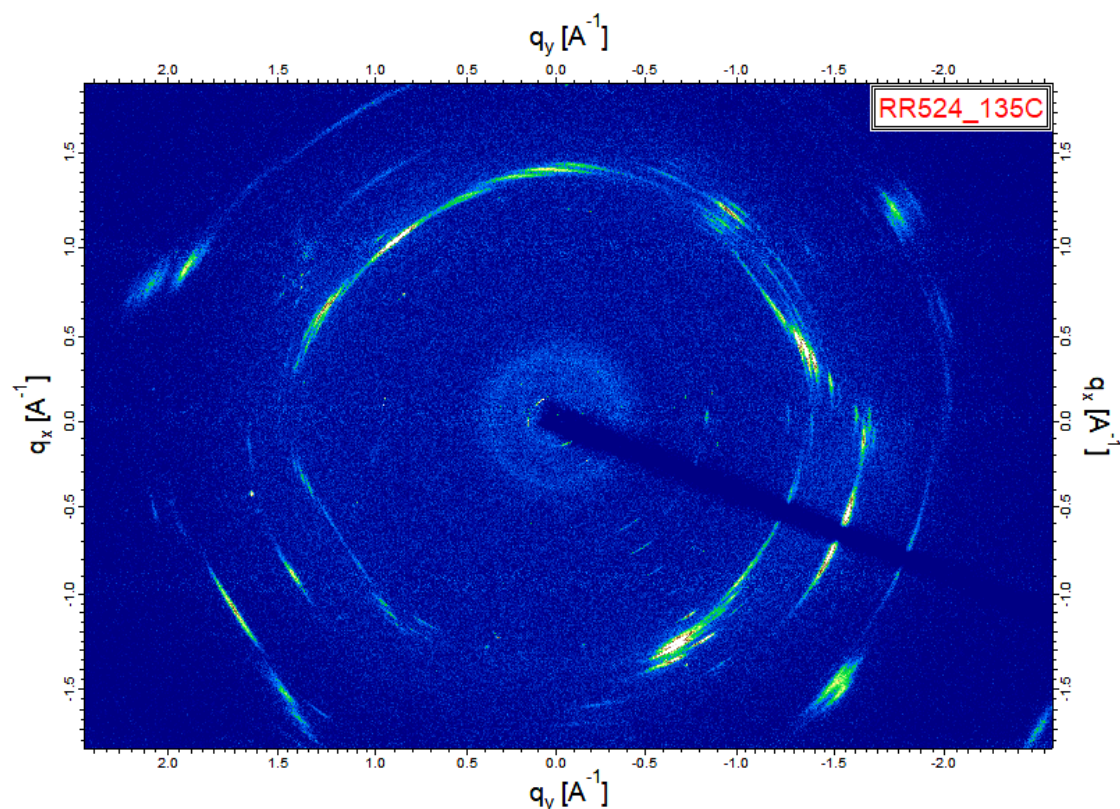


Figura 81. Padrão WAXS obtido para o composto **20b** em 135°C.

Podemos observar que na região de baixo ângulo é obtido um padrão de arranjo em camadas, já na região de alto ângulo observamos ainda o ordenamento dentro das camadas, mostrando que essa mesofase possa ser uma esmética de alta ordem. Ainda não foi reportado que mesofases esmélicas de alta ordem possam formar fases polares, porém, resultados prévios do grupo de pesquisa de Boulder encontraram a primeira mesofase SmEP para um composto recentemente sintetizado, comprovado pela difração de raios X da amostra alinhada onde é possível observar os três picos característicos da mesofase SmE em altos ângulos, além da textura característica dessa mesofase.

Além disso, o padrão de difração na BP em 155 °C está mais de acordo com os descritos na literatura, onde não se observa picos de reflexão em baixos ângulos (Figura 82).



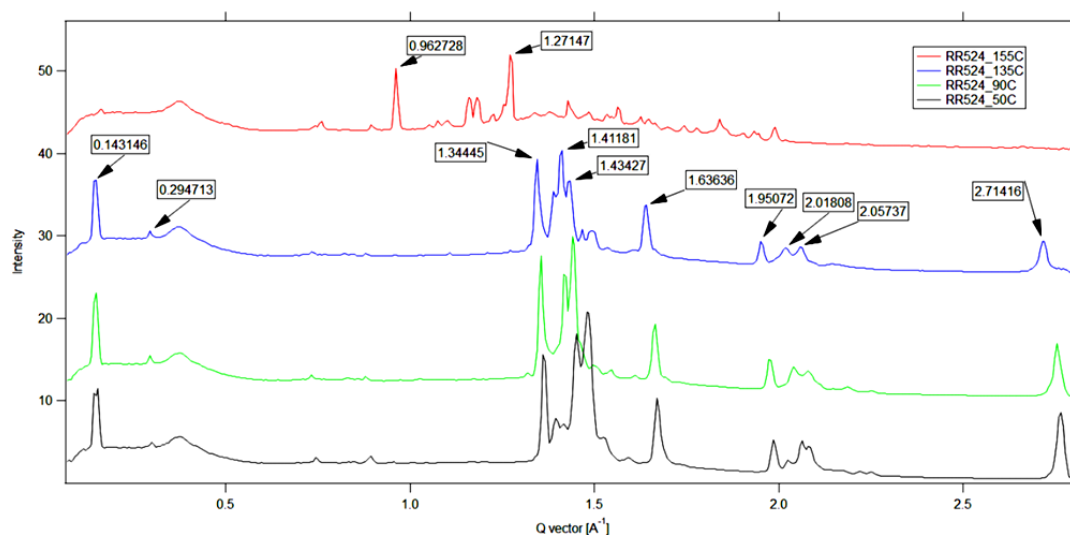


Figura 82. Difratograma do composto **20b** obtido em diferentes temperaturas. A intensidade está *offset* para melhor visualização dos padrões de difração em diferentes temperaturas.

As curvas de polarização qualitativas são mostradas na Figura 83. O pico de polarização (neste caso comportamento ferroelétrico) foi observado tanto na mesofase desconhecida quanto após a transição em 90°C, desaparecendo completamente apenas após a polarização. A justificativa de observação de um pico poderia ser explicada por impurezas iônicas presentes na amostra (que não apareceriam no sólido pela não mobilidade dos íons). Porém no estado líquido este pico deveria permanecer se a impureza iônica estivesse presente, o que não foi observado.



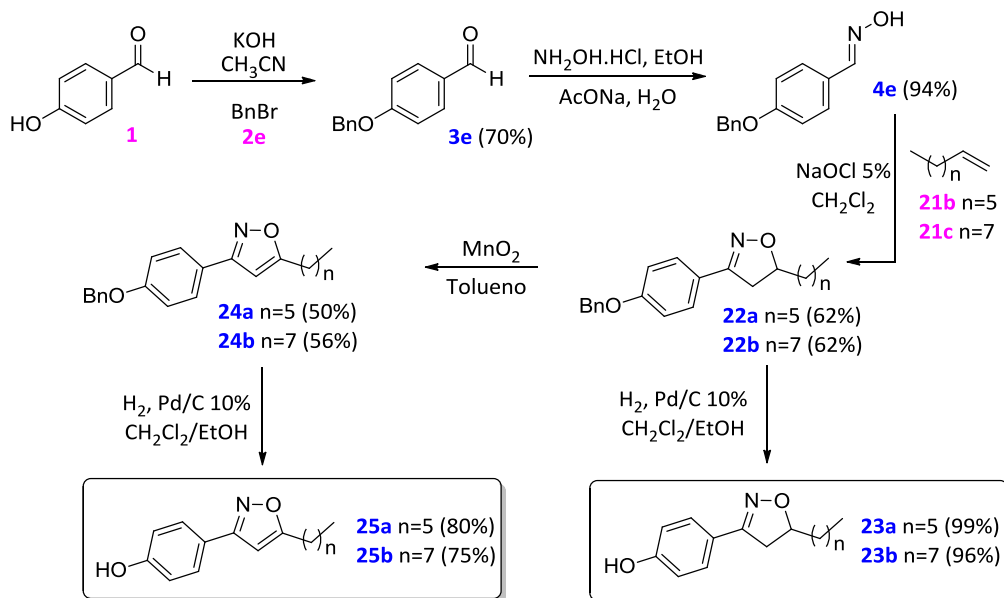
Figura 83. Resposta elétrica do composto **20b** à 135°C, 90°C e 50°C, respectivamente.

Embora os resultados obtidos qualitativamente mostrem uma nova fase polar de cristais líquidos banana diferentes das descritas até a data, as medidas eletroópticas devem ser repetidas a fim de encontrar resultados confiáveis e com reprodutibilidade.

Com intuito de investigar a orientação dos heterociclos com relação ao núcleo central, foi planejada a síntese de uma nova classe, que tem a porção fenol na posição 3 dos anéis isoxazol e isoxazolina. Essa variação poderá estar diretamente relacionada com as propriedades de susceptibilidade não-linear de segunda ordem, importante para aplicações em ótica não-linear.

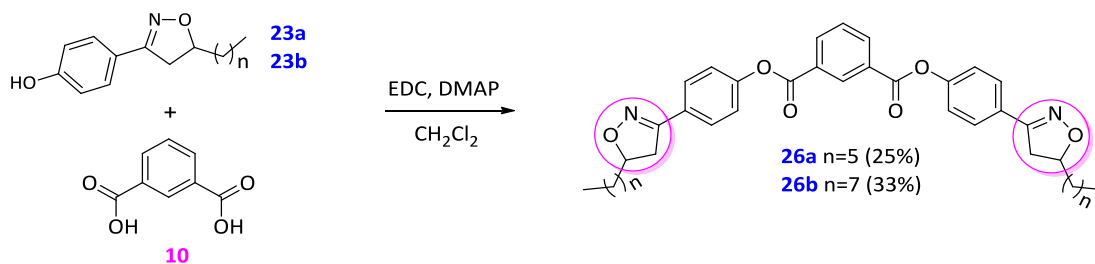
### 3.3 Grupo 1A3 - Isoftalatos derivados de 5-alkil-3-arilisoaxazóis e isoxazolininas

A síntese deste grupo inicia através da reação de cicloadição [3+2] 1,3-dipolar entre a 4-benziloxibenzaldeidoxima **4e** e os alcenos **21b-c**, onde a porção benzila da oxima é importante para que se possa obter o fenol desejado através da sua hidrogenólise posteriormente.



Esquema 7. Preparação dos fenóis derivados de isoxazol e isoxazolininas 5-alkil-3-arilsubstituídos.

A hiperpolarizabilidade dos compostos finais pode estar relacionada com os momentos de dipolo das porções laterais que as compõe. Nesse sentido, foram utilizados os fenóis **23a-b** e **25a-b** para a síntese das moléculas análogas dos isoftalatos **19a-b** e **20a-b**. A primeira série sintetizada foi a das isoxazolininas (Esquema 8).



Esquema 8. Síntese dos isoftalatos derivados de isoxazolininas 5-alkil-3-arilsubstituídos.

Os isoftalatos finais derivados de isoxazolininas apresentaram textura esferulítica semelhante às dos compostos **19a-b** (Figura 84).

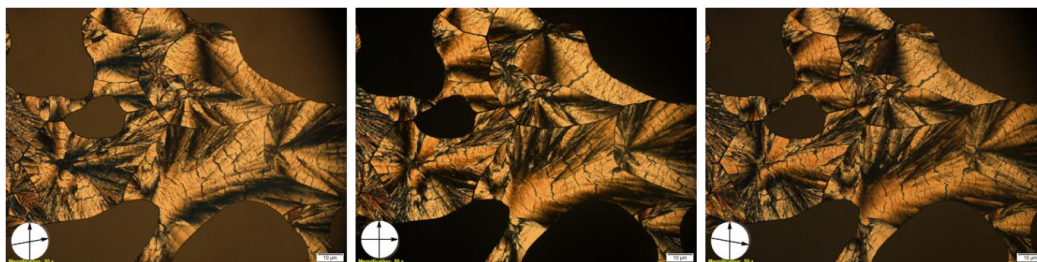


Figura 84. Texturas observadas por MOLP do composto **26a** com os polarizadores cruzados (centro) e descruzados no sentido horário (direita) e anti-horário (esquerda).

A transição atribuída como uma transição Cr-Cr foi investigada por XRD, uma vez que o formato do pico do DSC (Figura 85) se mostrou similar a outros compostos que apresentam mesofases.

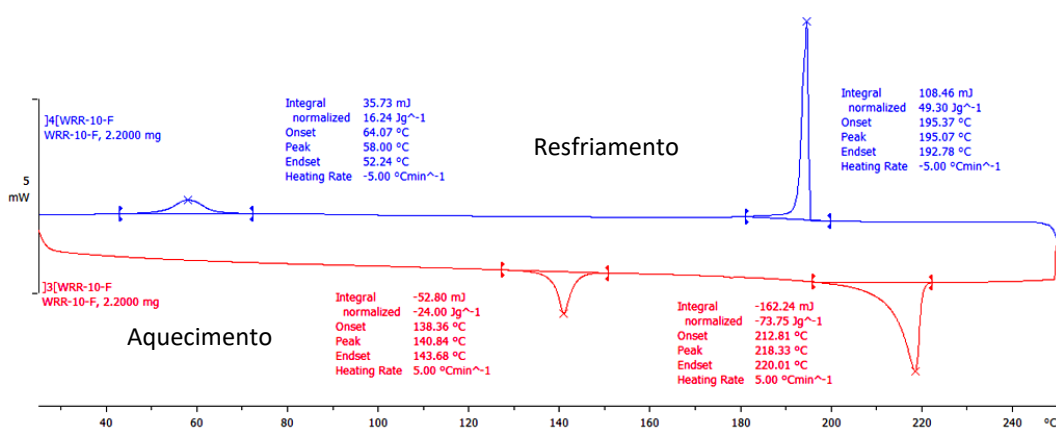


Figura 85. Termograma de DSC do composto **26a**.

O padrão de difração segue a mesma tendência daqueles observados anteriormente, onde após a transição supostamente entre dois diferentes cristais, se observa uma maior desordem no sistema em baixas temperaturas (Figura 86). Este comportamento é contra intuitivo, pois termodinamicamente as fases observadas em temperaturas menores deveriam apresentar uma maior ordem.

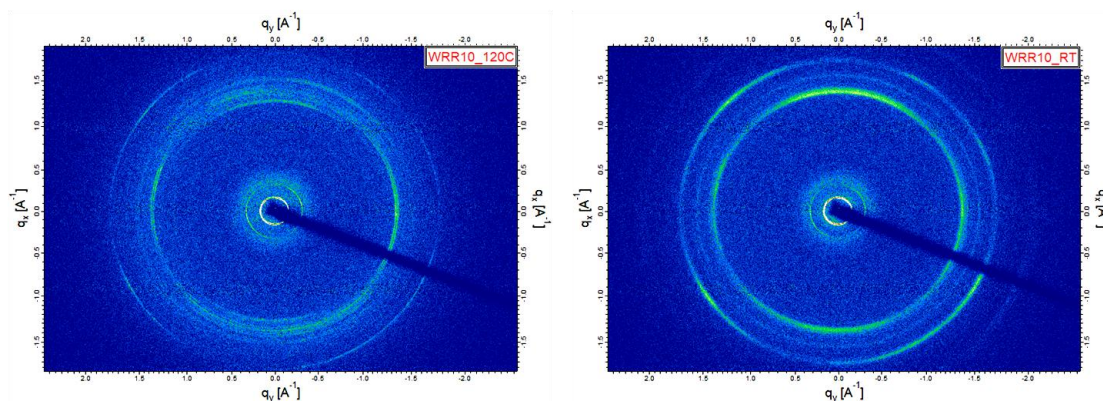


Figura 86. Padrão WAXS obtido para o composto **26a** a 120°C (esquerda) e na temperatura ambiente (direita).

O gráfico gerado a partir da imagem 2D é mostrado abaixo, onde fica mais clara a observação de 3 picos na região de alto ângulo na temperatura ambiente (Figura 87). Esse padrão de difração é característico para mesofases esmélicas de alta ordem, porém a textura observada após a cristalização não é característica de mesofase.

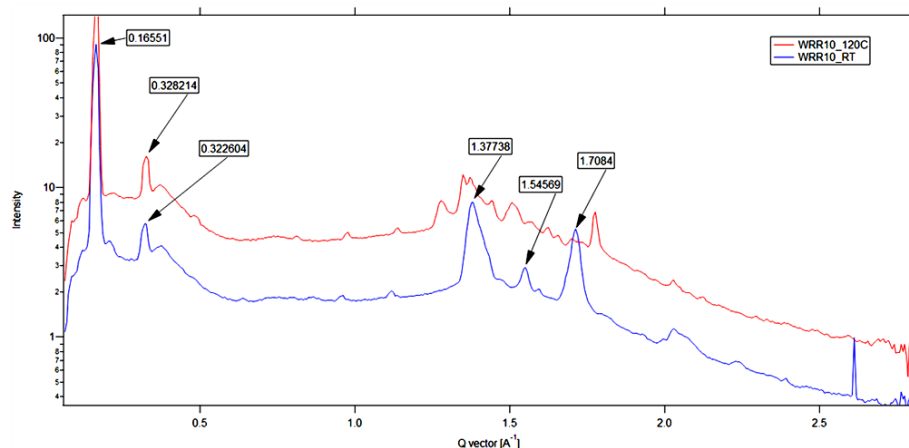
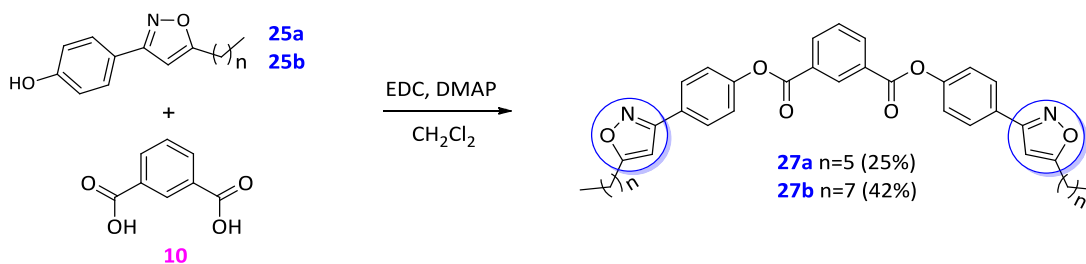


Figura 87. Difratoograma do composto **26a** nas temperaturas de 120°C e ambiente. A intensidade está *offset*.

A comparação entre os valores de distâncias observados por XRD deve ser comparados com o tamanho da molécula na sua forma mais estendida, obtido pelos cálculos teóricos de otimização geométrica, os quais ainda não foram realizados para os isoftalatos derivados de isoxazolina 5-*n*-arilsubstituída.

Por fim, a última classe deste subgrupo é obtida pela reação de esterificação dos fenóis **25a-b** e o ácido isoftálico (Esquema 9).



Esquema 9. Síntese dos isoftalatos derivados de isoxazóis 5-*n*-arilsubstituídos.

O termograma de DSC apresenta uma pequena transição de segunda ordem para o composto **27a** (Figura 88), similar aquela observada nos análogos isoxazóis com o anel invertido, embora a textura observada por MOLP não tenha apresentado grande mudança, além de ser a transição do líquido para o sólido completamente similar ao crescimento de compostos cristalinos.

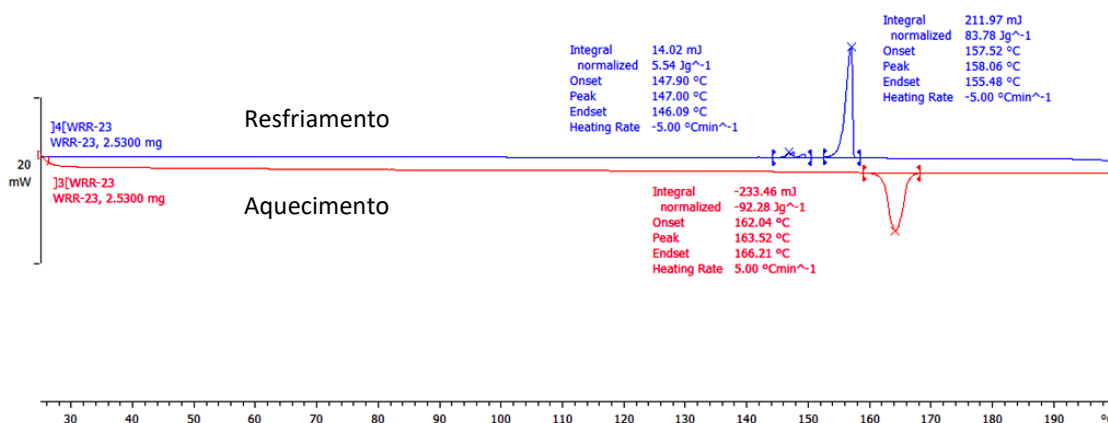


Figura 88. Termograma de DSC do composto **27a**.

A tendência observada parece ser uma característica destes compostos derivados de isoxazóis e isoxazolininas, exceto para os compostos **27a-b**, onde se observou a preservação do padrão cristalino em toda a faixa de temperatura (Figura 89).

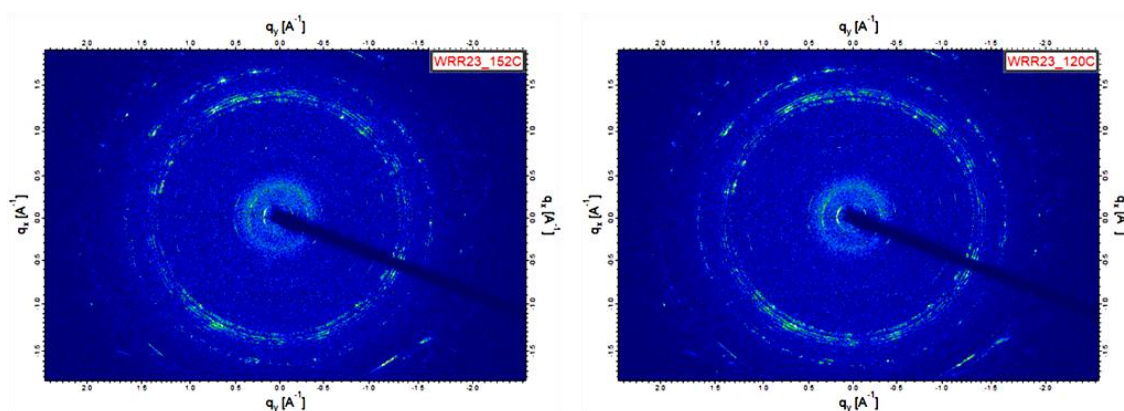


Figura 89. Padrão WAXS obtido para o composto **27a** em 152°C (esquerda) e 120°C (direita).

Os resultados preliminares do capítulo mostraram a capacidade de novas moléculas do tipo banana derivadas de isoxazóis formarem mesofases polares, embora as análises eletroópticas precisem ser reavaliadas. Além disso, os padrões peculiares de difração de raios X não foram suficientes para determinar o tipo de mesofase em questão, sendo necessária a caracterização por FFTEM para a elucidação inequívoca dessa nova fase.



# 4

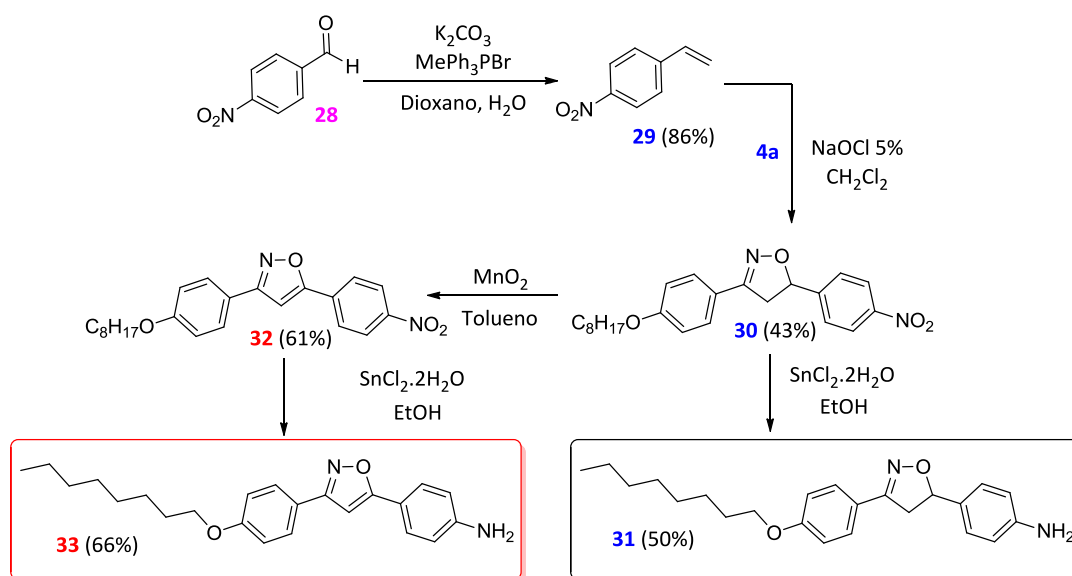
**ISOFTALIMINAS DERIVADAS DE ISOXAZÓIS E ISOXAZOLINAS:  
GRUPO 1B**

## CAPÍTULO 4. ISOFTALIMINAS DERIVADAS DE ISOXAZÓIS E ISOXAZOLINAS: GRUPO 1B

A síntese deste grupo foi planejada devido ao grande problema de solubilidade existente nas reações de esterificação. A utilização do isoftalaldeído para a síntese dos compostos finais é bastante importante, uma vez que podem ser preparados isoxazóis e isoxazolinas contendo grupos amina para a reação de adição ao aldeído e formação das bases de Schiff, grupo presente nos primeiros cristais líquidos banana ferroelétricos descrito na literatura.<sup>11</sup>

### 4.1 Grupo 1B1 - Isoftaliminas derivadas de 3,5-diarilisoaxazóis e isoxazolinas

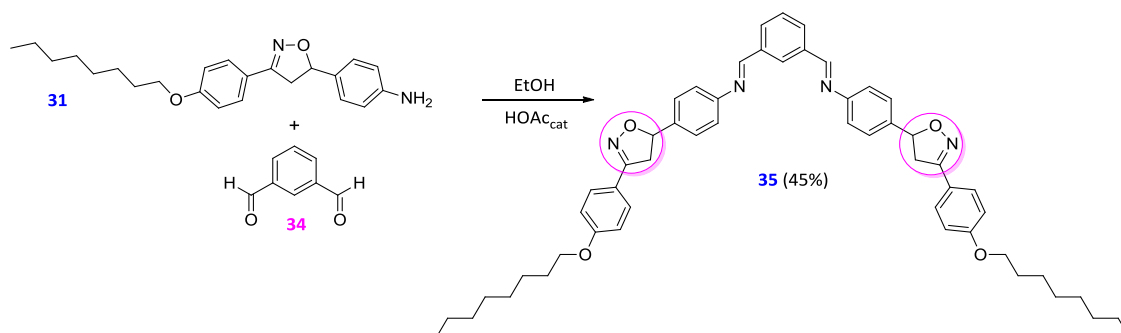
O primeiro subgrupo é preparado a partir da reação de Wittig do 4-nitrobenzaldeído (**28**) para formação do 4-nitrostireno (**29**), alceno utilizado na reação de cicloadição [3+2] 1,3-dipolar com a oxima **4a** para geração do heterociclo 3,5-dissubstituído (Esquema 10), seguido das reações, conduzidas paralelamente, de redução para a amina **31** e oxidação ao isoxazol **32**.



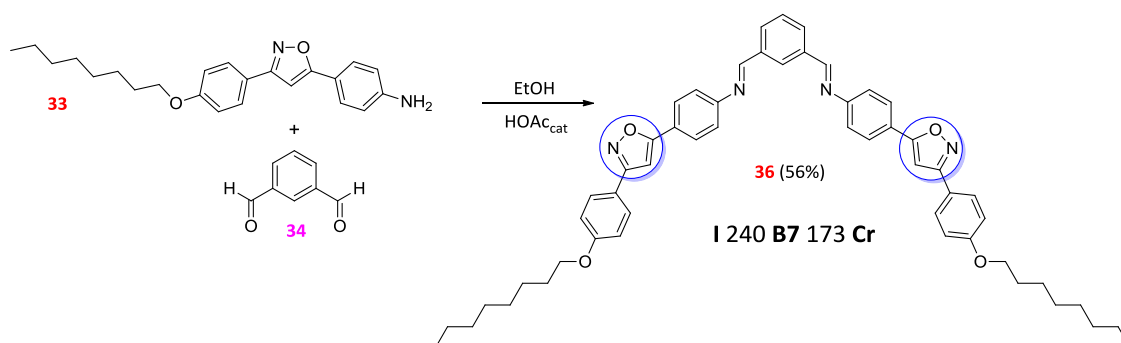
Esquema 10. Preparação dos isoxazóis e isoxazolinas 3,5-diarilsubstituídos do grupo B1.

Neste subgrupo dois intermediários apresentaram mesofase. O isoxazol **32** apresentou a mesofase SmA com 70°C de estabilidade. Embora aminas primárias não tenham costume de formar cristais líquidos, foi observada uma mesofase SmA monotrópica para o composto **33**.

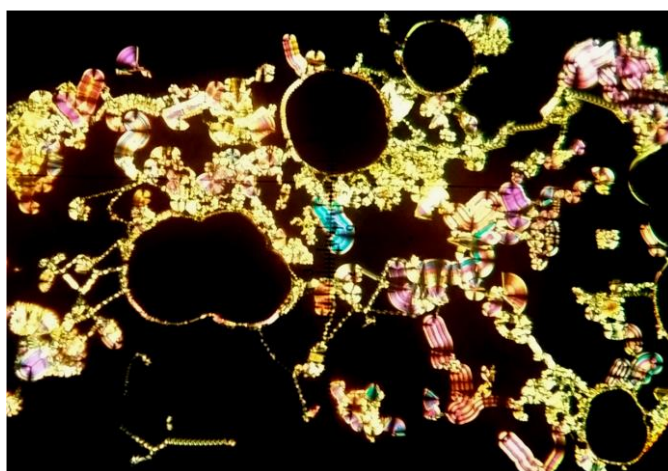
De posse das aminas, a sua adição ao isoftalaldeído foi feita sob catálise ácida, levando a formação das isoftaliminas com rendimentos medianos.

Esquema 11. Síntese da isoftalimina **35** derivada de isoxazolina 3,5-diarilsubstituída.

O composto **35** derivado de isoxazolina não apresentou nenhum comportamento mesomórfico, sendo confirmado tanto por MOLP quanto por DSC. Seguindo em frente com a síntese, a isoftalimina derivada de isoxazol **36** foi obtida da mesma forma, levando a formação de uma material líquido-cristalino com textura inesperada.

Esquema 12. Síntese da isoftalimina **36** derivada de isoxazol 3,5-diarilsubstituído.

O composto **36** apresentou uma mesofase B7, característica pela sua incrível textura (Figura 90). Essa mesofase é uma das fases polares de cristais líquidos banana, sendo definida como uma mesofase SmCP modulada, conforme descrito no capítulo 1.

Figura 90. Textura característica da mesofase B7 do composto **36**.

O termograma de DSC foi obtido para o primeiro ciclo de aquecimento e resfriamento devido à alta temperatura de clareamento, o que dificulta toda a série de análises, que podem ser comprometidas por uma possível degradação do material com o aumento de temperatura. Além disso, o formato do pico referente à transição Iso-B7 e sua baixa entalpia (10 kJ/mol) indica que a mesofase é bastante fluida, característica essa que pode ser claramente observada por MOLP.

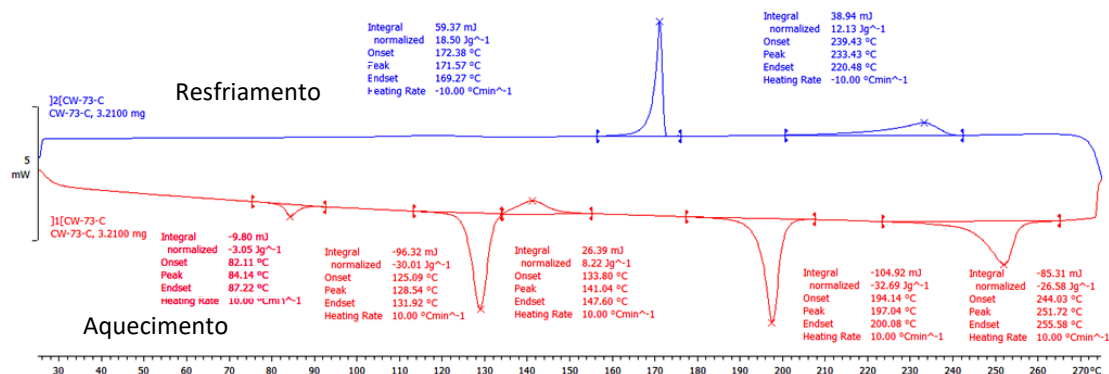


Figura 91. Termograma de DSC do composto **36** obtido no primeiro ciclo de aquecimento (vermelho) e resfriamento (azul).

Sendo essa uma mesofase polar, primeiramente foi avaliada sua resposta eletroóptica, utilizando o mesmo sistema anteriormente descrito. A textura da mesofase B7 é característica por 3 diferentes domínios, os quais podem ser observados quando a amostra é resfriada lentamente. Porém, quando a amostra é resfriada rapidamente, se formam preferencialmente os domínios do tipo folhas de banana (*banana-leaf*). A Figura 92 mostra tal textura, onde neste caso foram feitas as análises eletroópticas devido à inconvenientes anteriores com a mesma amostra por decomposição dentro da cela pelas temperaturas elevadas.

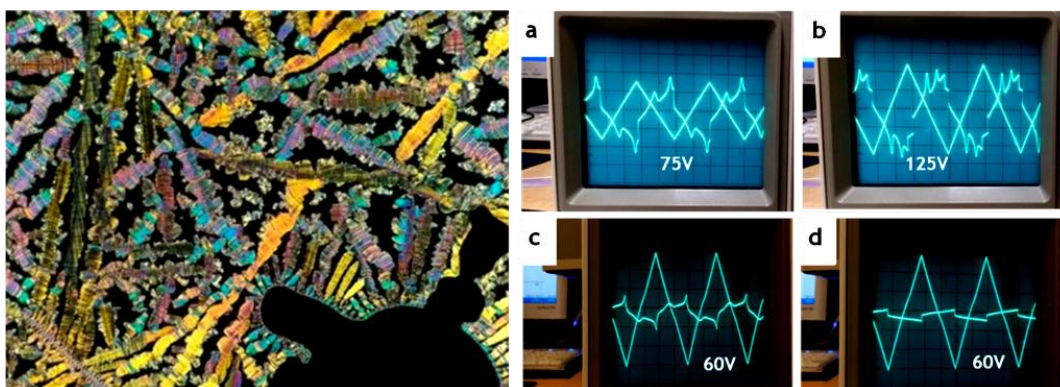


Figura 92. Textura de folhas de banana do composto **36** e sua resposta eletroóptica utilizando-se uma onda triangular de 500Hz de frequência e a) 75V e b) 125V na mesofase. c) Resposta na transição B7-Cr e d) na fase Cr com uma voltagem de 60V.

A mesofase apresentou comportamento antiferroelétrico, pois se observam dois picos de polarização frente ao campo, indicando que tal fase é do tipo  $\text{SmCP}_A$ . Além disso, o formato dos feixes de extinção sugere uma fase do tipo  $\text{SmC}_A$  pois os feixes estão paralelos com polarizador e analisador (quando analisada a textura obtida por lento resfriamento). O valor da polarização medido foi de  $P_s=126 \text{ nC/cm}^2$ , de acordo com os valores de polarização para compostos antiferroelétricos do tipo banana. Outra característica interessante é que com o aumento da voltagem utilizada, existe o aparecimento de um terceiro pico. Esse resultado já foi observado e descrito na literatura por Heppke e colaboradores para um material que apresentou também a mesofase B7 (Figura 93).

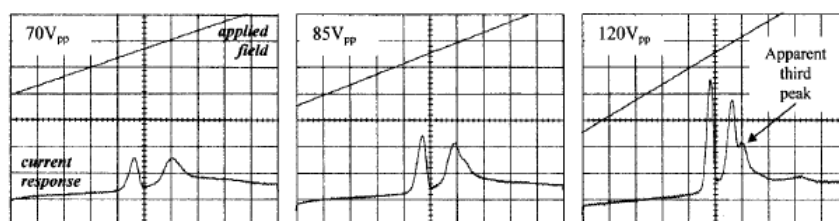


Figura 93. Comportamento não usual da fase B7 em altas voltagens.<sup>80</sup>

Após o resfriamento da amostra e sua transição para a fase cristalina, observa-se uma diminuição do pico da resposta elétrica (Figura 92c), uma vez que a fase cristalina não apresenta sinais de polarização, assim é observado apenas o sinal gerado pela corrente capacitiva do sistema (Figura 92d).

A análise de raios X de alto (WAXS) e baixo ângulo (SAXS) da mesofase revelou apenas um pico em SAXS e um pico largo em WAXS, indicativo de uma desordem dentro das camadas, de acordo com o esperado para uma mesofase  $\text{SmCP}$  modulada (Figura 94).

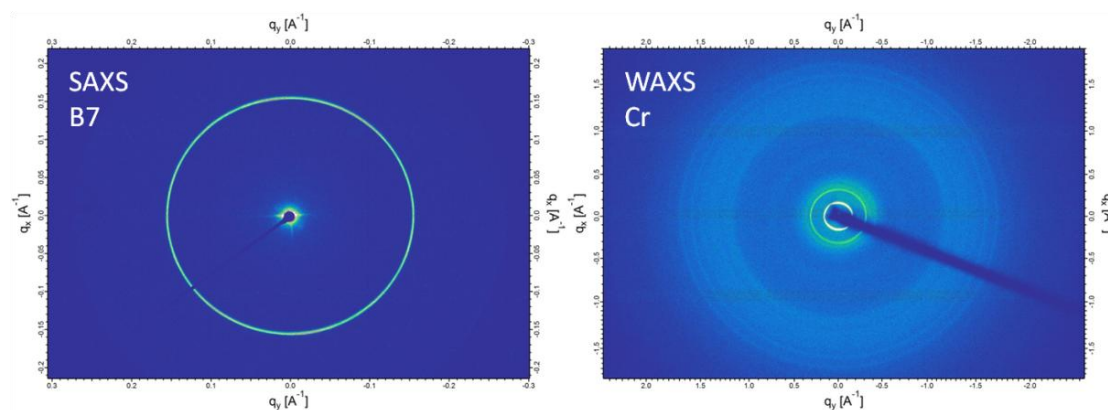


Figura 94. Padrão de SAXS na mesofase B7 (200°C) e WAXS na fase cristalina (TA).



O padrão de WAXS à temperatura ambiente é característico de uma fase cristalina, pois apresenta inúmeras reflexões, embora seus picos não sejam tão intensos. As texturas observadas no resfriamento são apresentadas na Figura 95.

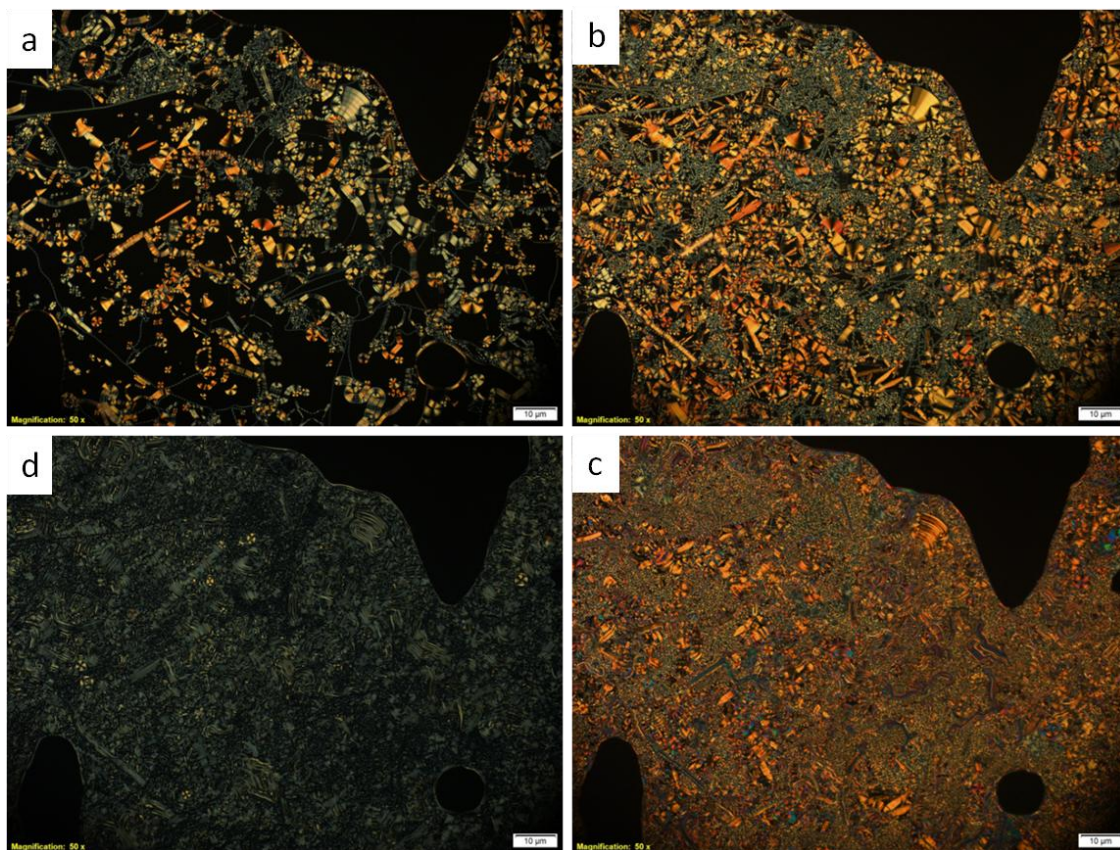


Figura 95. Texturas observadas por MOLP do composto 36. a) Logo após o resfriamento do isotrópico (225°C). b) Ainda na mesofase a 200°C. c) Próximo à transição B7-Cr (175°C) e d) na fase cristalina a 170°C.

Observa-se em a) a textura característica da mesofase B7, obtida com resfriamento lento. Em b) e c) ainda na mesofase, aumentando-se a taxa de resfriamento. Em d) o cristal aparentemente paramorfo da mesofase. Podemos observar o pequeno encolhimento da camada quando ocorre a transição da mesofase B7 para o cristal, evidenciado pelos maiores valores de  $q$  no SAXS (Figura 96).

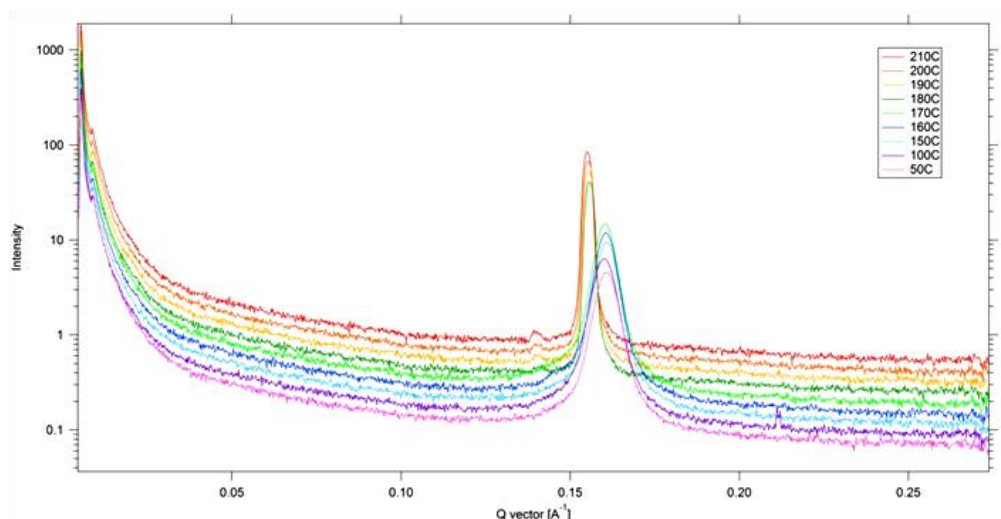


Figura 96. Difratoograma do composto **36** na região de baixo ângulo em diferentes temperaturas.

Para uma melhor descrição, o gráfico 1D do WAXS também foi analisado (Figura 97).

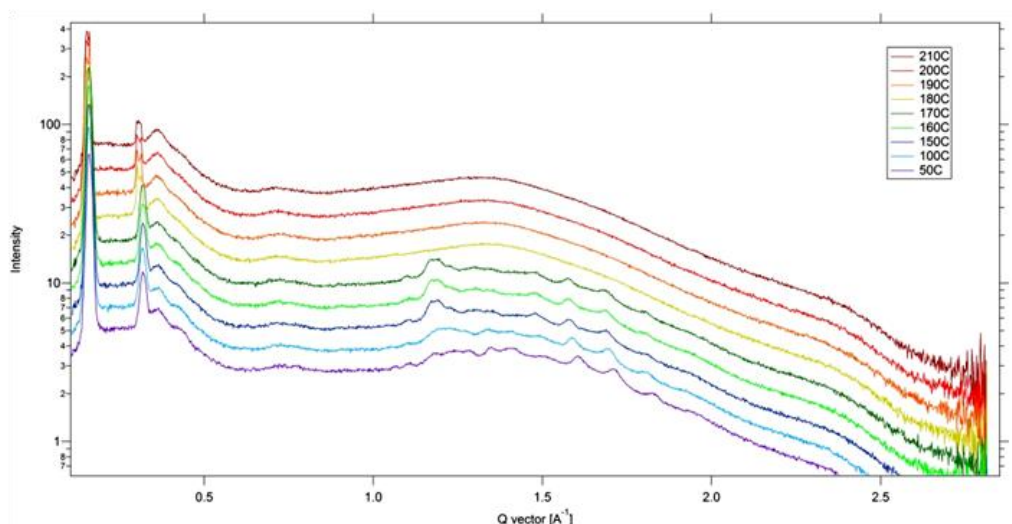
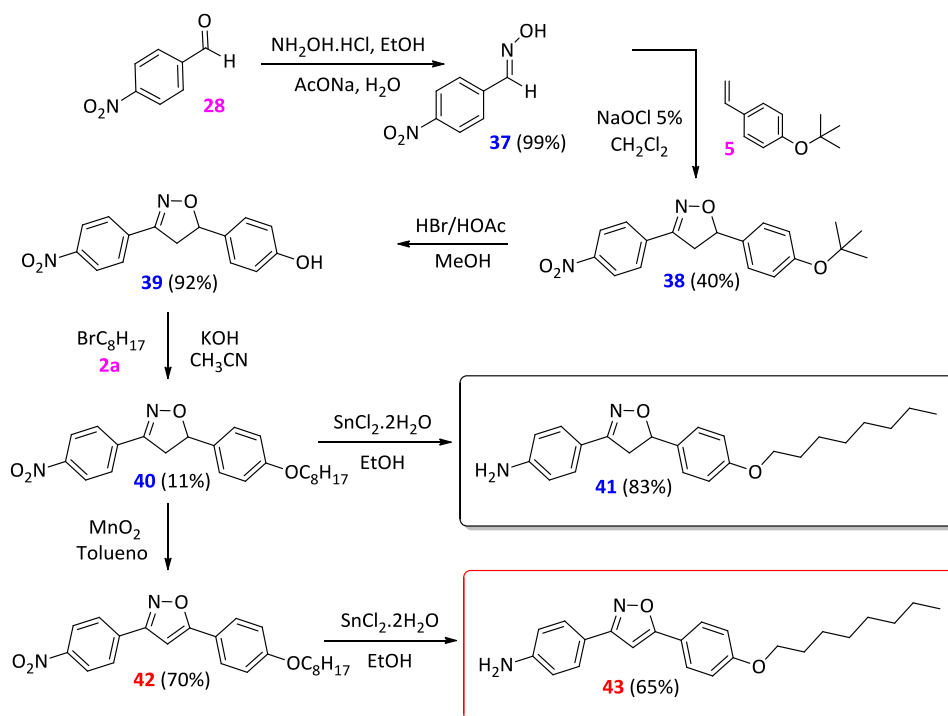


Figura 97. Difratoograma do composto **36** na região de alto ângulo em diferentes temperaturas

Podemos observar que os picos na fase cristalina desse material são pouco intensos, comparado com aqueles observados nos sólidos cristalinos.

Seguindo a mesma analogia dos grupos A2 e A3, a preparação do grupo B1 foi direcionada de forma a se obter a amina no lado oposto dos heterociclos 3,5-diarilsubstituídos. Dessa forma, planejou-se a preparação dos isoxazóis e isoxazolininas 3-(4-nitrofenil)-5-arilsubstituídos,<sup>125</sup> sendo necessária a preparação da 4-nitrobenzaldeídoxima **37** para reação com o *terc*-butóxiestireno **5**.



Esquema 13. Preparação das aminas **41** e **43** derivadas de isoxazolina e isoxazol, respectivamente.

Diferentemente da amina **33**, o composto **43** apresentou uma fase nemática homeotrópica enantiotrópica com 7°C de estabilidade dentro da mesofase (Figura 98).

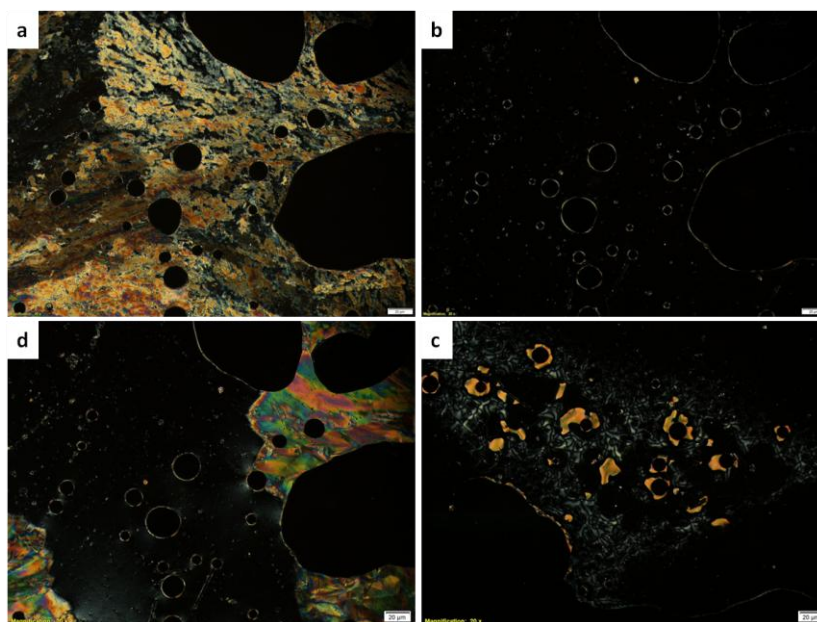
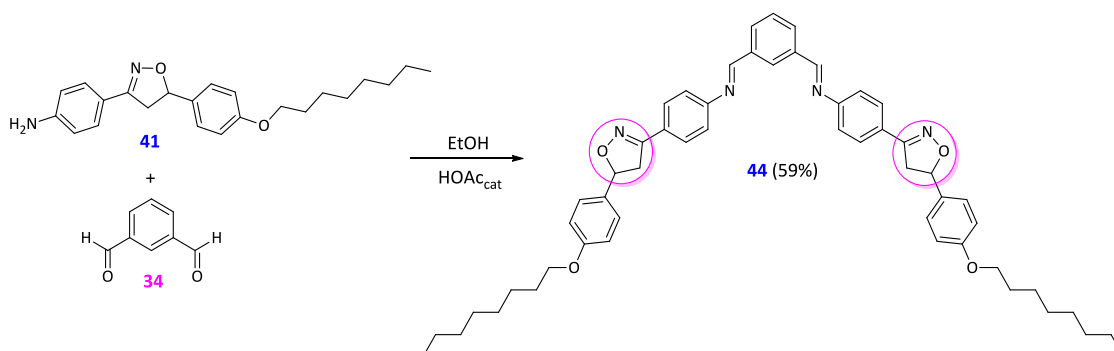


Figura 98. Texturas do composto **43** no aquecimento a) transição Cr→N a 102°C b) N a 104°C e no resfriamento c) transição Iso→N a 107°C d) transição N→Cr a 85°C.

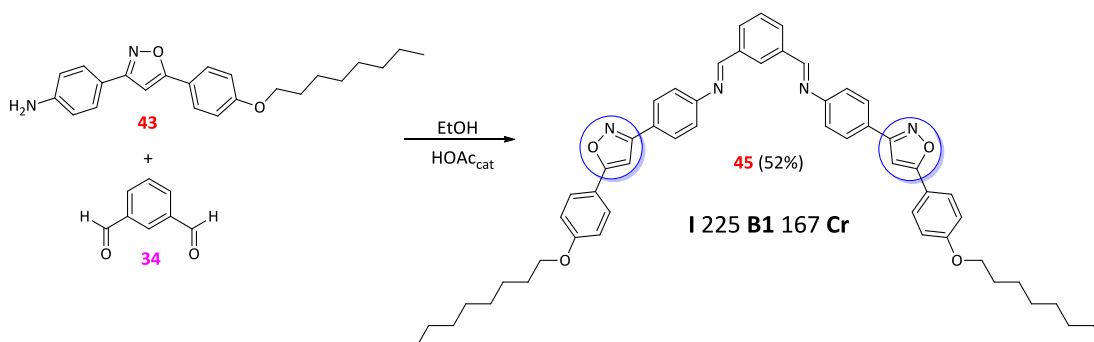
A amina **41** foi utilizada na síntese da molécula banana **44**, sendo adicionada ao isoftalaldeído sob as mesmas condições previamente descritas (Esquema 14).



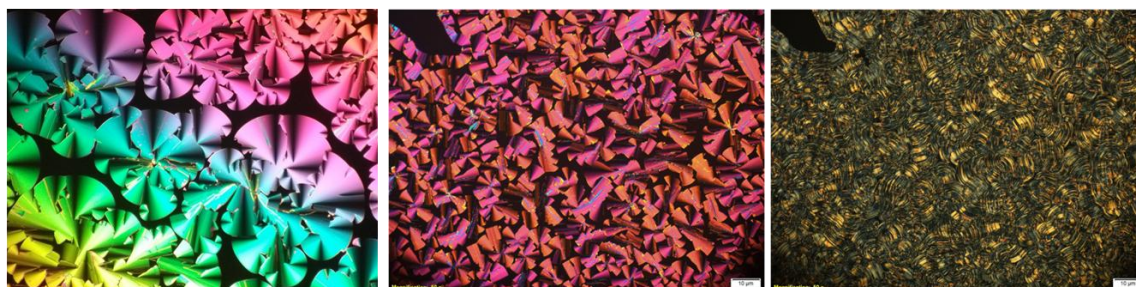
Esquema 14. Síntese da isoftalimina **44** derivada de isoxazolina.

Assim como a base de Schiff análoga contendo a isoxazolina com o anel invertido, o composto **44** não apresentou qualquer comportamento líquido-cristalino. De certa forma isso já era esperado, uma vez que o carbono sp<sup>3</sup> do anel isoxazolina no meio dos braços mesogênicos desfavorece a formação de mesofases.

O isoxazol análogo àquele que apresentou a mesofase B7 também foi preparado pela adição da amina líquido-cristalina **43** ao isoftalaldeído, levando a formação da molécula banana **45**, com o anel isoxazol invertido com relação ao composto **36**.

Esquema 15. Síntese da isoftalimina **45** derivada de isoxazol.

O composto **45** também apresentou mesofase, mas interessante uma distinta daquela com textura B7 (Figura 99).

Figura 99. Texturas observadas por MOLP do composto **45** em uma cela alinhada de 3μm de gap, na mesofase (esquerda e centro) e na fase sólida (direita).

A primeira suposição é de que a mesofase fosse do tipo colunar, dada a semelhança observada para uma mesofases B1 na literatura.<sup>94</sup> Assim, a correta identificação da mesofase só foi possível através da análise de raios X (Figura 100).

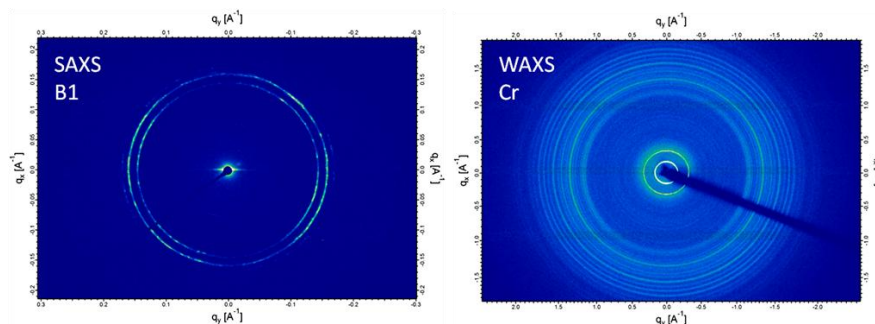


Figura 100. Padrões SAXS obtido para o composto **45** a 210°C (esquerda) e WAXS na fase cristalina (direita).

O padrão em WAXS confirma a existência de uma fase cristalina abaixo da B1, pois se observa inúmeros picos intensos nessa região. Já no padrão SAXS se observa mais de um pico, revelando a existência de uma fase, no mínimo, 2D modulada, o que estaria de acordo com a proposta de uma fase colunar do tipo B1. Tal fase também não apresentou qualquer resposta ao campo elétrico aplicado.

Uma análise mais elaborada de XRD revelou o aparecimento de uma reflexão em  $q=0,078 \text{ \AA}^{-1}$ , referente a uma modulação em torno de  $80 \text{ \AA}$ . Além disso, logo abaixo da transição do isotrópico a mesofase apresenta um terceiro pico, que merge com a diminuição de temperatura (Figura 101). Isso poderia ser explicado como uma modulação 3D dessa mesofase colunar. Além disso, a modulação aumenta com a diminuição da temperatura.

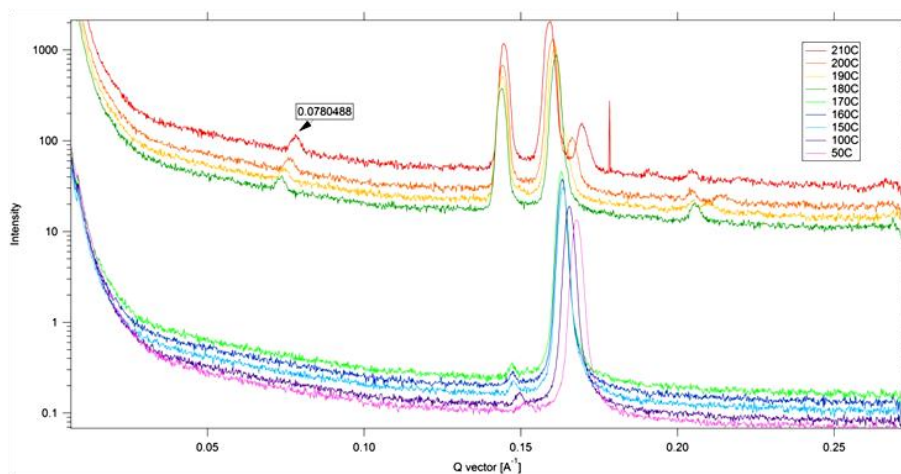


Figura 101. Difratoograma do composto **45** na região SAXS em diferentes temperaturas. A intensidade está *offset* para a melhor visualização do padrão na mesofase e no cristal.

Embora uma fase 3D modulada tenha sido prevista, nenhuma evidência experimental concreta foi observada, até onde vai nosso conhecimento, da sua formação. Ela seria uma combinação de duas mesofases 2D moduladas (B1 e B1<sub>rev</sub>), levando a formação de blocos ao invés de colunas (Figura 102).<sup>51</sup> No mesmo trabalho que é proposta tal estrutura 3D, os autores reportam a presença de 3 picos na região SAXS, uma relativa a aproximadamente o comprimento molecular com os outros dois picos referentes a distâncias muito maiores do que a da molécula, padrão distinto do encontrado para o composto 45.

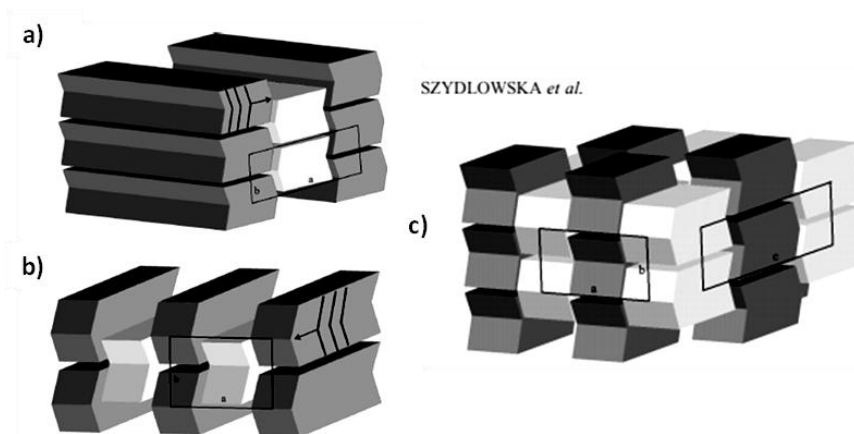
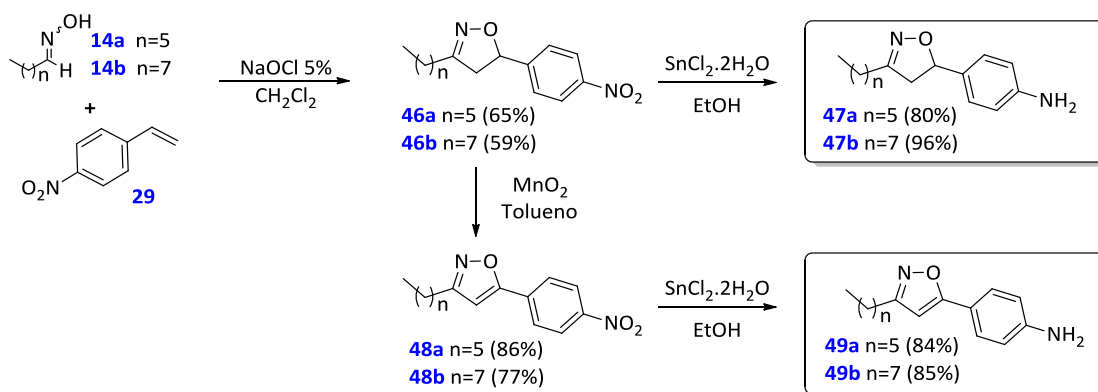


Figura 102. Fases colunares a) B1 2D modulada b) B1<sub>rev</sub> 2D modulada e c) B1 3D modulada.<sup>51</sup> Reproduzida com permissão da ref. 51.

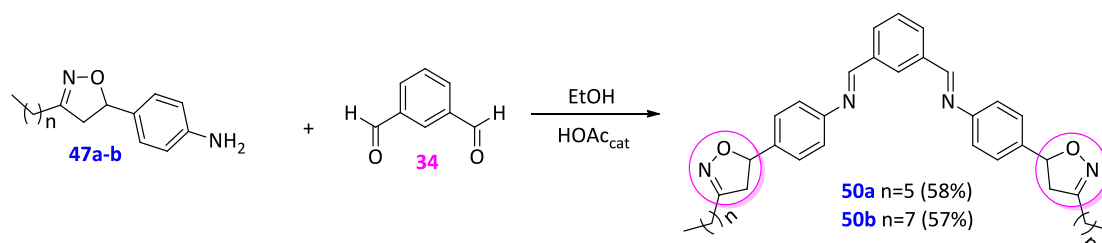
A grande discussão é a formação de fases completamente diferentes apenas pela inversão dos anéis isoxazóis na estrutura. Alguns trabalhos reportam esse dimorfismo entre as fases B1 e B7 com pequenas modificações estruturais, como incorporação de átomos de flúor na estrutura, ou direção da porção éster ligada ao núcleo curvo. Embora se tenham alguns poucos exemplos, tal fenômeno ainda não é bem entendido.

#### 4.2 Grupo 1B2 - Isoftaliminas derivadas de 3-alkil-5-arylisoaxazóis e isoxazolininas

Seguindo a ideia de melhorar a solubilidade e obter temperaturas de fusão mais baixas para essa classe de cristais líquidos, projetou-se a síntese de heterociclos 3-alkil-5(4-aminofenil)substituídos, dado o sucesso obtido para os fenóis análogos usados nas reações de esterificação do grupo A. Para isso, foi utilizado como dipolarófilo, nas reações de cicloadição com as oximas alifáticas **14a-b**, o 4-nitroestireno **29**, precursor das aminas intermediárias **47a-b** e **49a-b** (Esquema 16).



A síntese das isoftaliminas derivadas de 3-alkil-5-arylsoxazolininas foi feita pela adição das aminas **47a-b** ao isoftalaldeído (Esquema 17).



O termograma de DSC do composto **50a** apresenta uma curva peculiar, onde só se observa o pico de cristalização no ciclo seguinte de aquecimento. A entalpia encontrada para tal transição é de 17,6 kJ/mol. A transição para o isotrópico parece envolver fenômenos mais complexos pois se observa um somatório de picos alargados e não definidos (Figura 103).

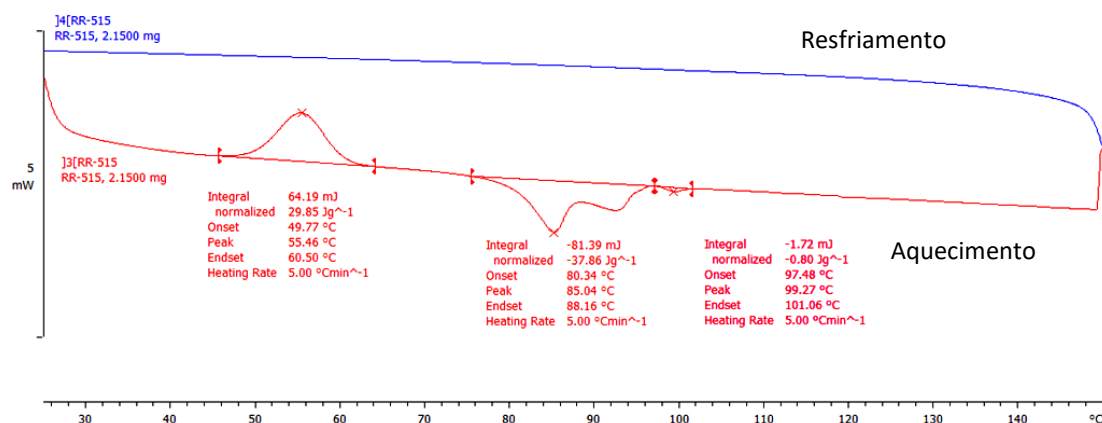


Figura 103. Termograma de DSC do composto **50a**.

A textura observada para ambos materiais revela uma baixa birrefringência (Figura 104). Primeiramente foi pensado que esses compostos apresentavam apenas uma fase cristalina, uma vez que a textura observada por MOLP não revelava a presença de domínios quirais com a rotação dos polarizadores e o DSC apresentando apenas um pico de cristalização.

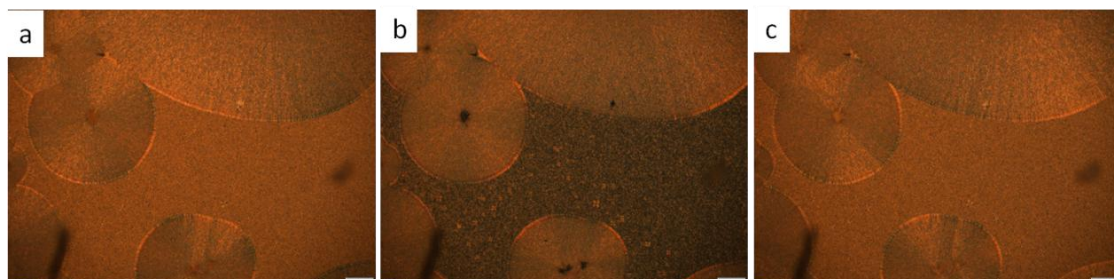


Figura 104. Texturas observada por MOLP do composto **50a**. Com os polarizadores b) cruzados e a) descruzados em  $-10^\circ$  no sentido anti-horário e c) descruzados  $+10^\circ$  no sentido horário.

Resultados prévios ainda não publicados revelaram que compostos bimesogênicos, que apresentavam textura similar, exibiam mesofases do tipo *dark conglomerate*. Após essa observação, se deu uma maior atenção à esses compostos. Dessa forma o XRD foi registrado à temperatura ambiente para as moléculas **50a-b** (Figura 105).

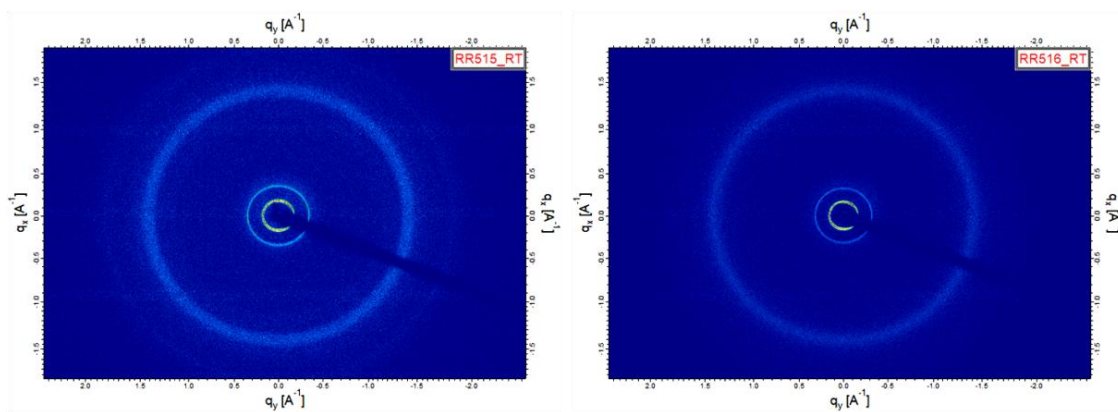


Figura 105. Padrão WAXS para os compostos **50a** (esquerda) e **50b** (direita).

O padrão de difração se assemelha muito àqueles apresentados pelas mesofases DC. A região de SAXS apresenta dois picos referentes às reflexões de primeira e segunda ordem, características da organização lamelar dos DC (Figura 106).



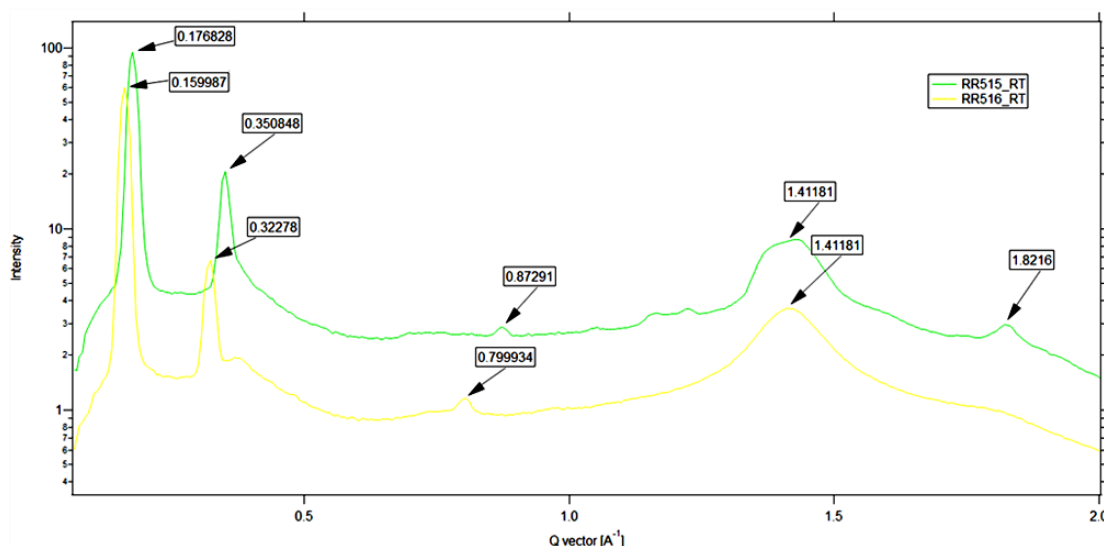


Figura 106. Difratoograma 1D dos compostos **50a** e **50b** à temperatura ambiente.

O comprimento molecular do composto **50a** foi obtido pela otimização geométrica em fase gasosa, obtendo-se 38,6 Å (Figura 107). Pelo difratograma obtemos um pico referente à reflexão de primeira ordem no valor de  $0,177 \text{ Å}^{-1}$ , ou seja, 35,5 Å para a distância entre as camadas. Os picos em  $0,351 \text{ Å}^{-1}$  e  $0,873 \text{ Å}^{-1}$  são os segundo e quinto harmônicos, respectivamente.

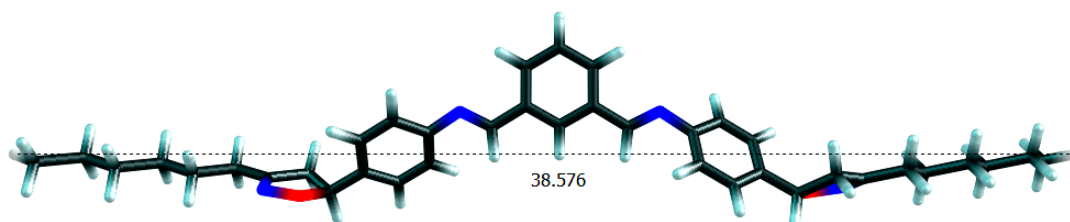


Figura 107. Geometria obtida para composto **50a** após a otimização geométrica utilizando-se o programa Gaussian 16, funcional B3LYP e função de base 6-31G(d).

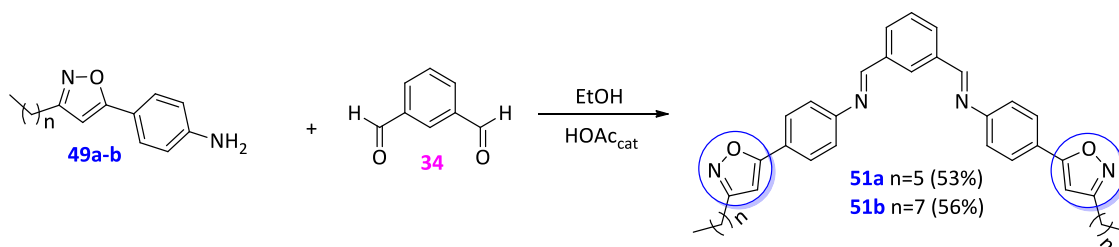
Uma vez que distância entre as camadas obtida pela análise de XRD é menor que o comprimento molecular, pode-se considerar que as moléculas estão inclinadas dentro das camadas. Assim, o ângulo de inclinação é obtido da relação  $\cos \theta = 35,5/38,6$ . Da relação obtemos que  $\cos \theta = 0,92$ , o que equivale a um ângulo de inclinação de  $23^\circ$ .

Além disso, análises eletroópticas desses compostos na temperatura ambiente mostraram que não há resposta frente ao campo elétrico, comportamento já reportado para composto DC com deformação do tipo esponja mais estável para compostos de misturas racêmicas.<sup>126</sup> A entalpia de transição também se assemelha com as entalpias de transição Iso-DC reportadas no mesmo trabalho.

Vale lembrar que toda a síntese foi realizada utilizando-se a mistura racêmica das isoxazolininas, assim, as aminas precursoras das bases de Schiff também são e, dessa forma, poderia ser explicado a formação de domínios quirais muito pequenos que não seriam detectados por MOLP para as isoftaliminas racêmicas ou mesofase seria em si aquiral se as camadas com quiralidade oposta se alternassem.

De qualquer forma, a análise de FFTEM é fundamental para a definição desta mesofase, uma vez que a topologia esperada para a mesofase deve conter os defeitos e deformações do tipo esponja.

A avaliação dos análogos isoxazóis foi feita após a sua preparação utilizando-se as aminas **49a-b** na adição ao isoftalaldeído (Esquema 18).



Os compostos obtidos não apresentaram mesofase ou qualquer resposta eletroóptica. Além disso, a textura que se forma quando as amostras são resfriadas do isotrópico se assemelha ao crescimento de uma estrutura cristalina e não mesomórfica. Uma característica interessante do composto **51b** foi observada no seu DSC (Figura 108), onde, assim como para o composto **50a**, se observa um pico exotérmico no ciclo de aquecimento.

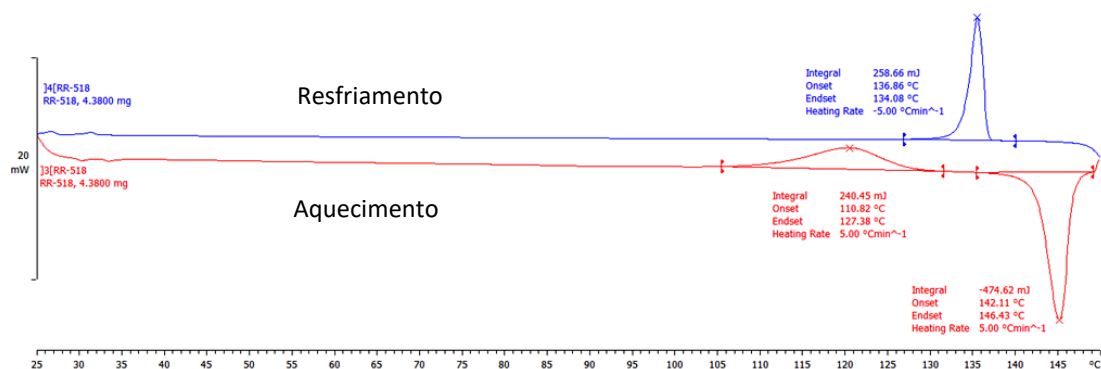
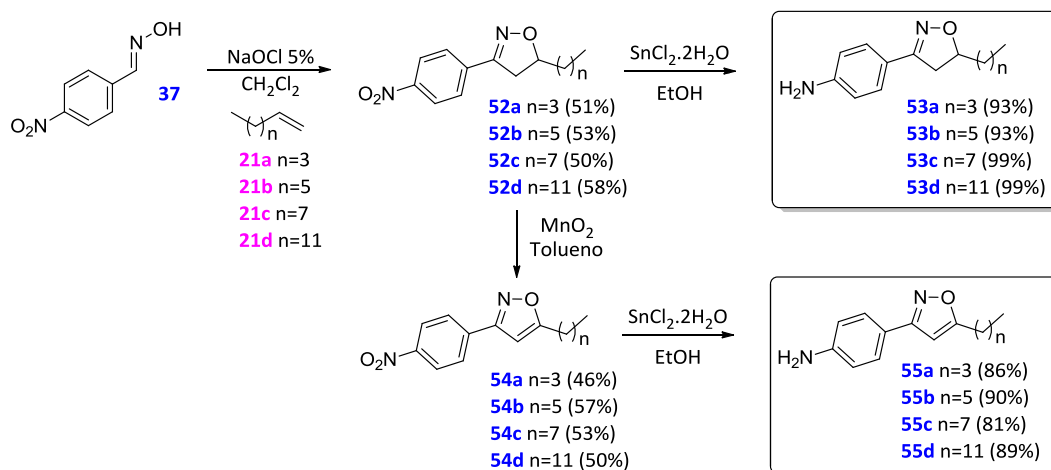


Figura 108. Termograma de DSC do composto **51b**.

Da mesma forma que no capítulo 3, as propriedades devido à inversão dos anéis heterocíclicos foi avaliada pela preparação das isoftaliminas análogas derivadas de isoxazolininas e isoxazóis 5-alquil-3-arilsubstituídos.

### 4.3 Grupo 1B3 - Isoftaliminas derivadas de 5-alkil-3-arilisoxazóis e isoxazolininas

Os compostos 5-alkil-3-arilisoxazóis e isoxazolininas foram preparados seguindo as mesmas metodologias descritas no tópico anterior (Esquema 19). Os rendimentos na reação de cicloadição foram maiores comparados com os 3-alkil-5-aryl, pois as isoxazolininas **52a-d** são sólidas e facilmente purificadas por recristalização.



Esquema 19. Preparação das aminas derivadas de isoxazolininas e isoxazóis 5-alkil-3-arilsubstituídos.

O espectro de RMN de  $^1\text{H}$  do composto **52a** evidencia a formação do produto pelo aparecimento dos sinais referentes aos hidrogênios do heterociclo entre 3 ppm e 5 ppm, onde para os hidrogênios diastereotópicos se tem uma multiplicidade de duplo dubleto (entre 3 ppm e 3,5 ppm) devido ao acoplamento geminal entre eles e aos acoplamentos *cis* e *trans* com o hidrogênio do centro assimétrico (Figura 109).

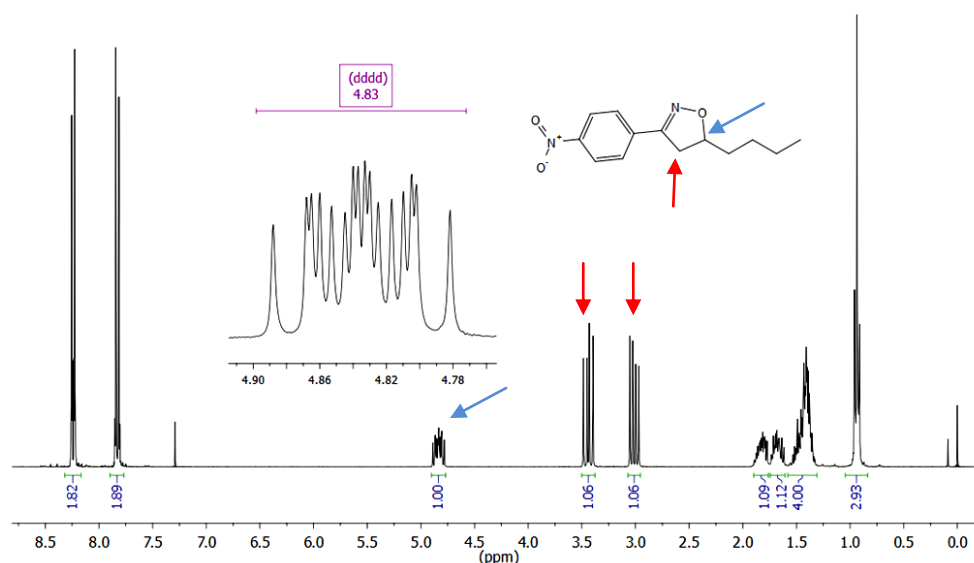


Figura 109. Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) da isoxazolinina **52a**.



Já o hidrogênio do carbono assimétrico aparece como um duplo dubleto de duplo dubleto (dddd), devido aos quatro acoplamentos distintos existentes entre os hidrogênios *cis* e *trans* do heterociclo e os dois hidrogênios diastereotópicos da cadeia alifática lateral que também aparecem em deslocamento químico distintos (Figura 110).

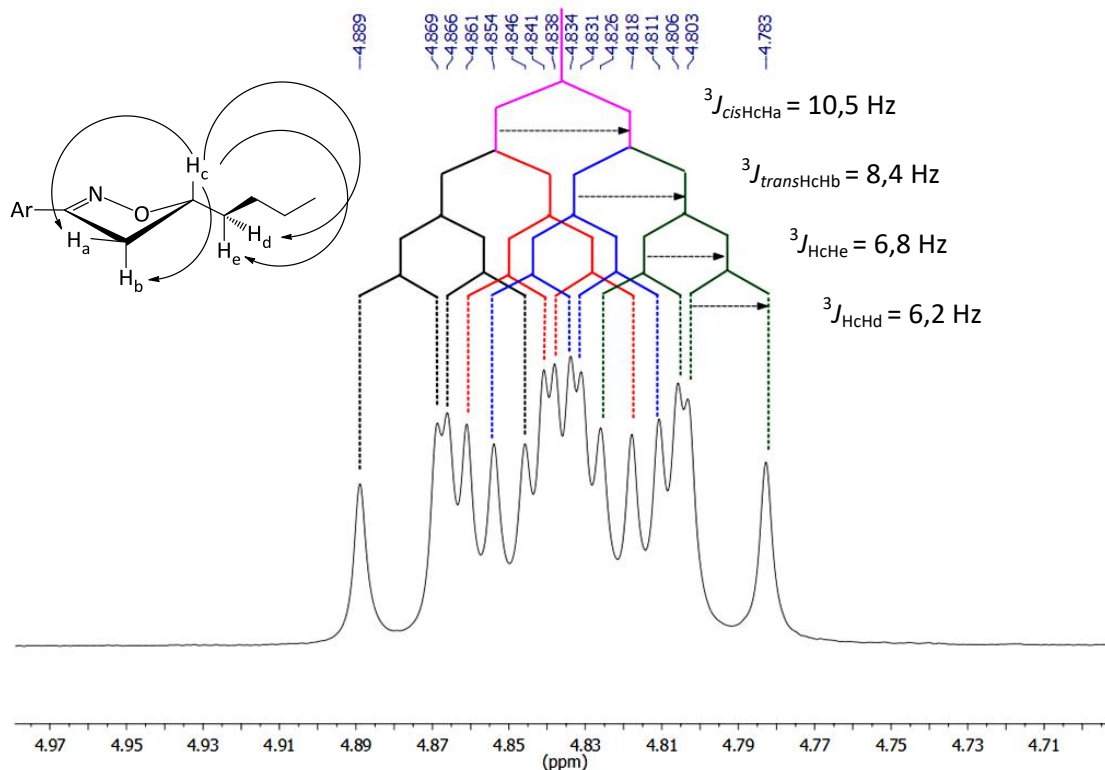


Figura 110. Ampliação na região de 4,83 ppm do espectro de RMN de  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) da isoxazolina **52a**.

Tal multiplicidade é possível de ser observada devido à boa resolução obtida na aquisição do experimento, já que a diferença entre os acoplamentos com Hd e He é de 0,6 Hz. O mesmo experimento foi realizado em um espectrômetro de 400 MHz e a multiplicidade observada foi de um duplo dubleto de triplete (ddt), que embora devesse apresentar melhor resolução pelo aumento do campo, não foi suficiente para resolver os J's distintos de 6,8 Hz e 6,2 Hz.

O experimento de correlação homonuclear de  $^1\text{H}$  (COSY) foi realizado para a melhor elucidação dos sinais do espectro em uma dimensão, já que os hidrogênios da cadeia alifática aparecem em distintos deslocamentos químicos. No espectro de COSY se observa a correlação entre os hidrogênios aromáticos, as 4 correlações com os hidrogênios diastereotópicos e aquelas dos hidrogênios da cadeia alifática (Figura 111).

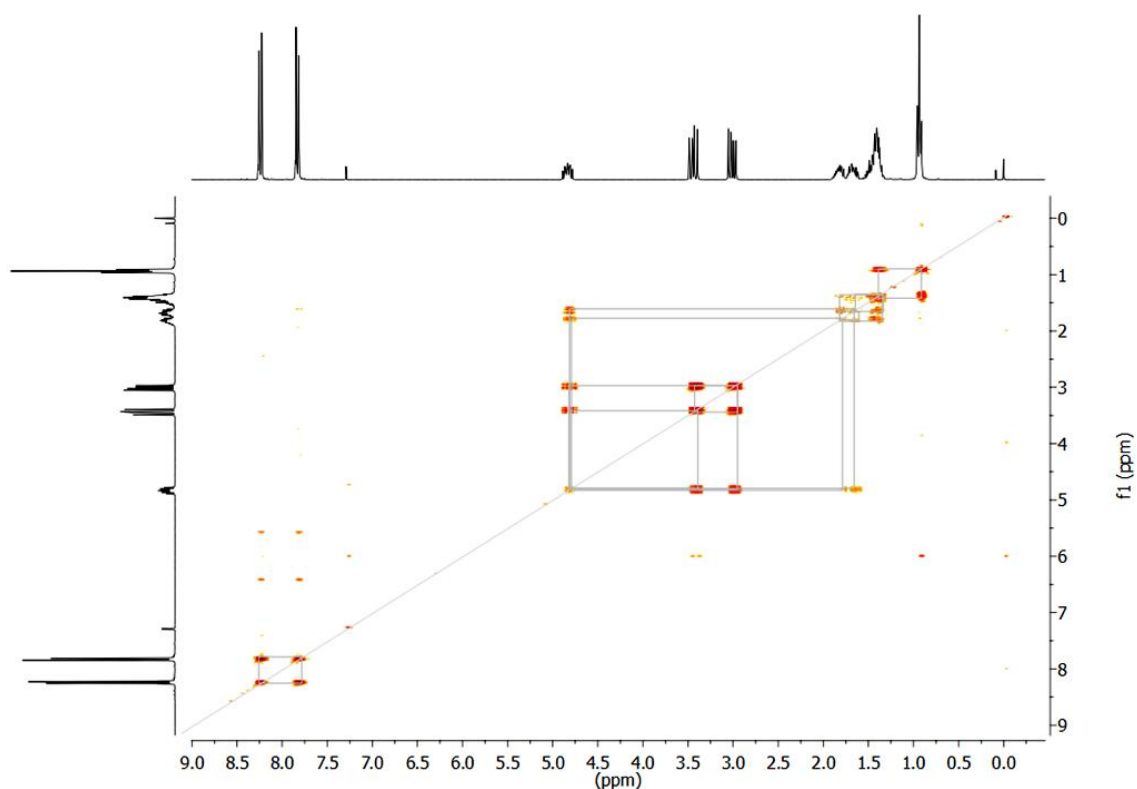


Figura 111. Mapa de contorno do espectro de COSY da isoxazolina **52a**.

Na ampliação da região entre 1 ppm e 5 ppm pode-se observar com maior clareza a correlação entre os hidrogênios diastereotópicos da cadeia alifática e o hidrogênio do centro assimétrico (Figura 112).

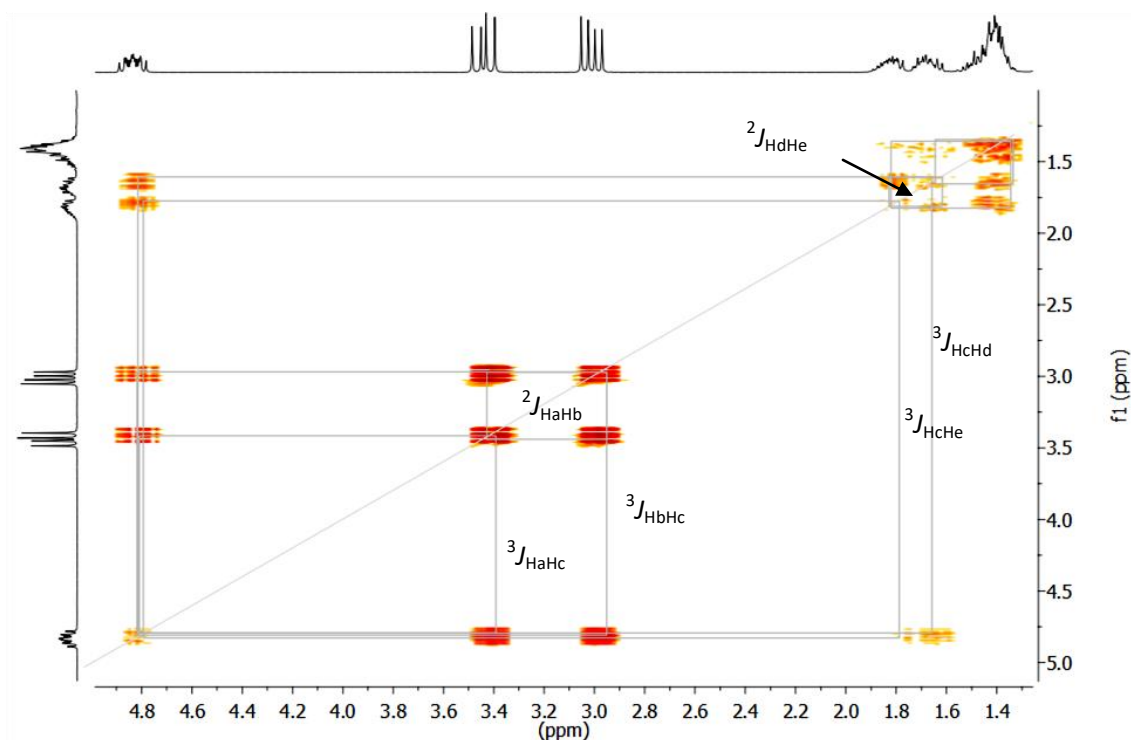


Figura 112. Ampliação da região entre 1 ppm e 5 ppm do espectro de COSY da isoxazolina **52a**.

Existem trabalhos na literatura que mostram que o hidrogênio diastereotópico que aparece em deslocamento químico maior é o pro-*R* (neste caso o H<sub>e</sub>).<sup>28</sup> Tal afirmação só é válida para cadeias alifáticas, uma vez que aplicada a mesma regra para o heterociclo não se obtém este resultado.

Outro resultado que não deve ser negligenciado são os sinais de segunda ordem referentes aos hidrogênios aromáticos de sistemas parassubstituídos (Figura 113).

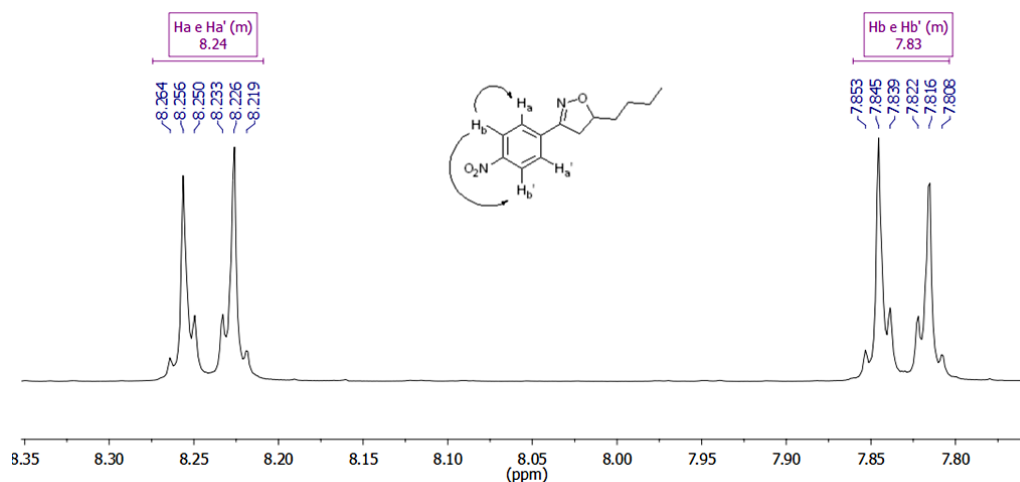


Figura 113. Sinais de segunda ordem dos hidrogênios aromáticos do sistema parassubstituído do composto com substituinte nitro **52a**.

Frequentemente nos deparamos com atribuições equivocadas com relação a estes sinais, sendo geralmente atribuídos como dubletos. Tais compostos apresentam hidrogênios com equivalência química (mesmo deslocamento químico), mas não equivalência magnética (diferentes constantes de acoplamento), isso faz com que haja um acoplamento em *orto* entre os H<sub>a</sub> e H<sub>b</sub> e H<sub>a'</sub> e H<sub>b'</sub> de maior magnitude e um acoplamento *meta* entre H<sub>b</sub> e H<sub>b'</sub> e H<sub>a</sub> e H<sub>a'</sub>. Tal comportamento já é bem descrito na literatura,<sup>127</sup> e não se pode fazer a medida das constantes de acoplamento desses sistemas diretamente pelo espectro de <sup>1</sup>H, sendo necessária uma simulação teórica para adequar tais dados com os experimentais e assim fazer a atribuição correta dos valores de *J*. Tais experimentos serão realizados no decorrer do trabalho para caracterização espectroscópica não equivocada de nenhuma das moléculas.

A reação de oxidação da isoxazolina **52a** para o isoxazol **54a** é confirmada pelo desaparecimento dos duplos dubletos e aparecimento de um tripleto em 6,37 ppm, referente ao único hidrogênio do heterociclo, o qual tem

um acoplamento a 4 ligações com os hidrogênios da cadeia alifática ( $^4J = 0,7$  Hz). A confirmação da redução do composto nitro **52a** para a respectiva amina **53a** se dá pela visualização do deslocamento dos sinais dos hidrogênios aromáticos, devido à transformação do grupo retirador de elétrons em um grupo doador, o qual blinda esses hidrogênios, levando seus sinais para menores frequências (Figura 114).

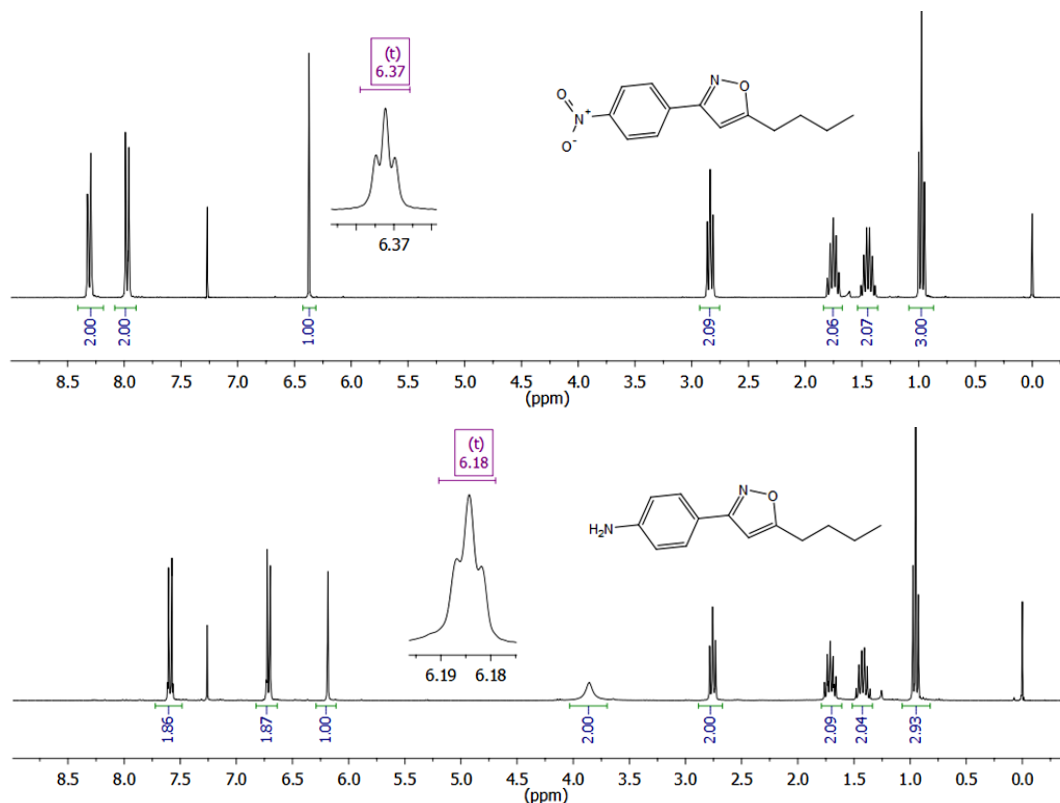
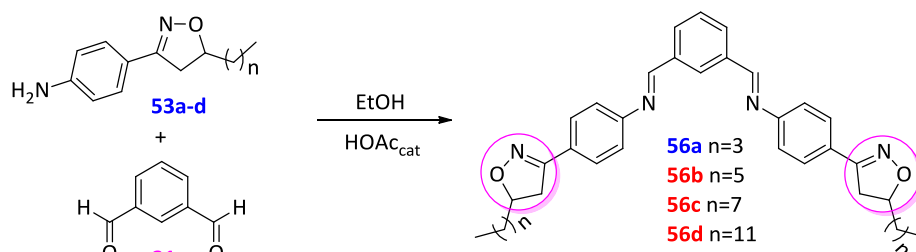


Figura 114. Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz) do composto **52a** (acima) e **53a** (abaixo).

Tendo em mãos as aminas intermediárias puras pode-se fazer a adição ao aldeído **31** para obter as moléculas bananas derivadas de isoxazolininas e isoxazóis. As duas classe foram divididas por grupo de heterociclos. Primeiramente foram realizadas as reações com as isoxazolininas **53a-d**, levando a formação dos compostos finais **56a-d** (Esquema 20).



Esquema 20. Síntese das isoftaliminas **56a-d** derivadas de isoxazolininas 5-alquil-3-arilsubstituídas.

As texturas observadas para esses compostos sugerem uma mesofase B2, uma vez que são formados domínios focal cônicos semelhantes aos descritos na literatura. Porém, quando se aplica o campo elétrico não há sinal de rotação dos feixes de extinção da textura, comportamento característico de mesofase SmAP. Após a observação de apenas um pico na curva de resposta à polarização, essas fases foram assinaladas como possíveis SmAP<sub>F</sub>. A Tabela 3 mostra as temperaturas de transição da série **56**.

Tabela 3. Temperaturas de transição (°C) das isoftaliminas **56a-d**. a: obtido por MOLP. b: obtido por DSC (5 °C.min<sup>-1</sup>).

Entrada	Temperaturas de transição (°C)
<sup>a</sup> <b>56a</b>	Cr 153 Iso
	Iso 149 Cr
<sup>b</sup> <b>56b</b>	Cr 157 Iso
	Iso (146) SmXP <sub>F</sub> 133 B3
<sup>b</sup> <b>56c</b>	Cr 150 SmXP <sub>F</sub> 159 Iso
	Iso 154 SmXP <sub>F</sub> 135 B3
<sup>b</sup> <b>56d</b>	Cr 144 SmXP <sub>F</sub> 156 Iso
	Iso 153 SmXP <sub>F</sub> 134 B3

A textura observada para o composto **56b** apenas entre lâminas de vidro, sugere uma fase SmA e uma mesofase SmE, onde após o resfriamento são observadas tiras nos domínios (Figura 115).



Figura 115. Textura do composto **56b** na mesofase esméctica (esquerda) e na fase sólida (direita).

Apenas no composto **56b** a fase é monotrópica, ou seja, aparece apenas no resfriamento. Além disso, a sua faixa curta de existência dificulta a execução das análises. A tentativa de alinhamento das amostra é feita usando uma taxa de resfriamento muito lenta, uma vez que não foi possível arquitetar

os magnetos de neodímio em tal geometria que favorecesse o alinhamento pelo campo magnético gerado. Neste caso, como a fase monotrópica é uma fase metaestável, mais difícil será de estabilizá-la em condições de equilíbrio (lento resfriamento, por exemplo). Assim, durante a análise de XRD não foi possível observar a formação dessa mesofase (Figura 116), uma vez que o cristal pode iniciar a nucleação no capilar antes mesmo do início da formação da mesofase.

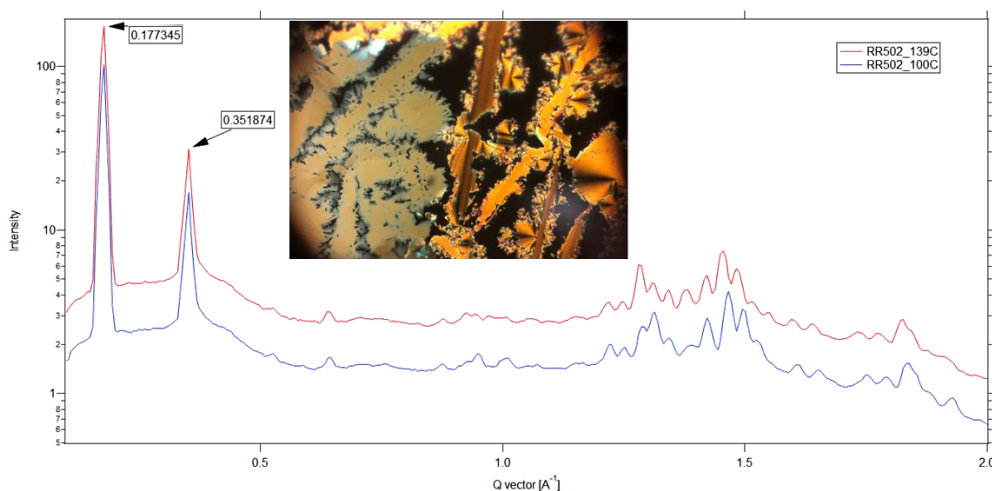


Figura 116. Difratoograma do composto **56b** à 139°C e 100°C. O detalhe mostra a cristalização da amostra, obtida por lento resfriamento, após a aplicação do campo elétrico.

Essa instabilidade também foi observada durante a medida eletroóptica. O resfriamento lento deve ser feito para que se possa observar domínios maiores e mais bem definidos. Quando a amostra foi resfriada a uma taxa de  $0,5^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$  se obteve belos domínios, porém, imediatamente após a aplicação do campo a amostra cristalizou (destaque da Figura 116). Daí tiramos que o padrão de XRD apresentado não condiz com as temperaturas das transições, uma vez que as duas curvas são idênticas mesmo em temperaturas diferentes. Uma nova análise eletroóptica foi realizada após o resfriamento rápido de **56b** (Figura 117).

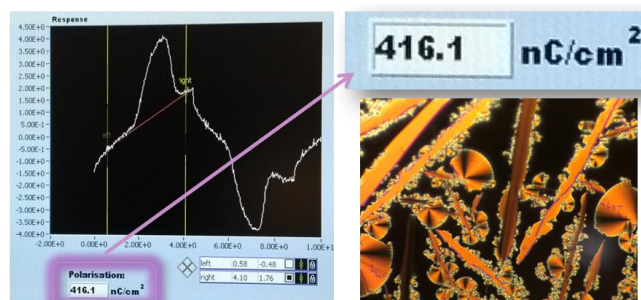


Figura 117. Resposta eletroóptica do composto **56b** (esquerda) e textura obtida por rápido resfriamento da amostra (direita).



Na figura anterior é apresentado o dado obtido diretamente pelo software que calcula a polarização. Para a isoftalimina **56b** o valor é 416,1 nC/cm<sup>2</sup>, o que é relativamente menor do que a polarização espontânea gerada por mesofases do tipo SmAP.

Outra possibilidade seria a formação de uma mesofase SmCaP<sub>F</sub>, que é muito rara e não estável, uma vez que as flutuações das cadeias fora da camada favorecem um arranjo sinclínico. Porém, ainda não se pode descartar a formação dessas mesofase, já que a resposta eletroóptica também não conta com rotação dos feixes de extinção.

A textura observada para a base de Schiff **56c** também sugere uma mesofase do tipo SmC anticlínica polar (SmC<sub>a</sub>P<sub>F</sub>) ou SmAP<sub>F</sub>, de acordo com as estruturas já descritas na literatura (Figura 118).

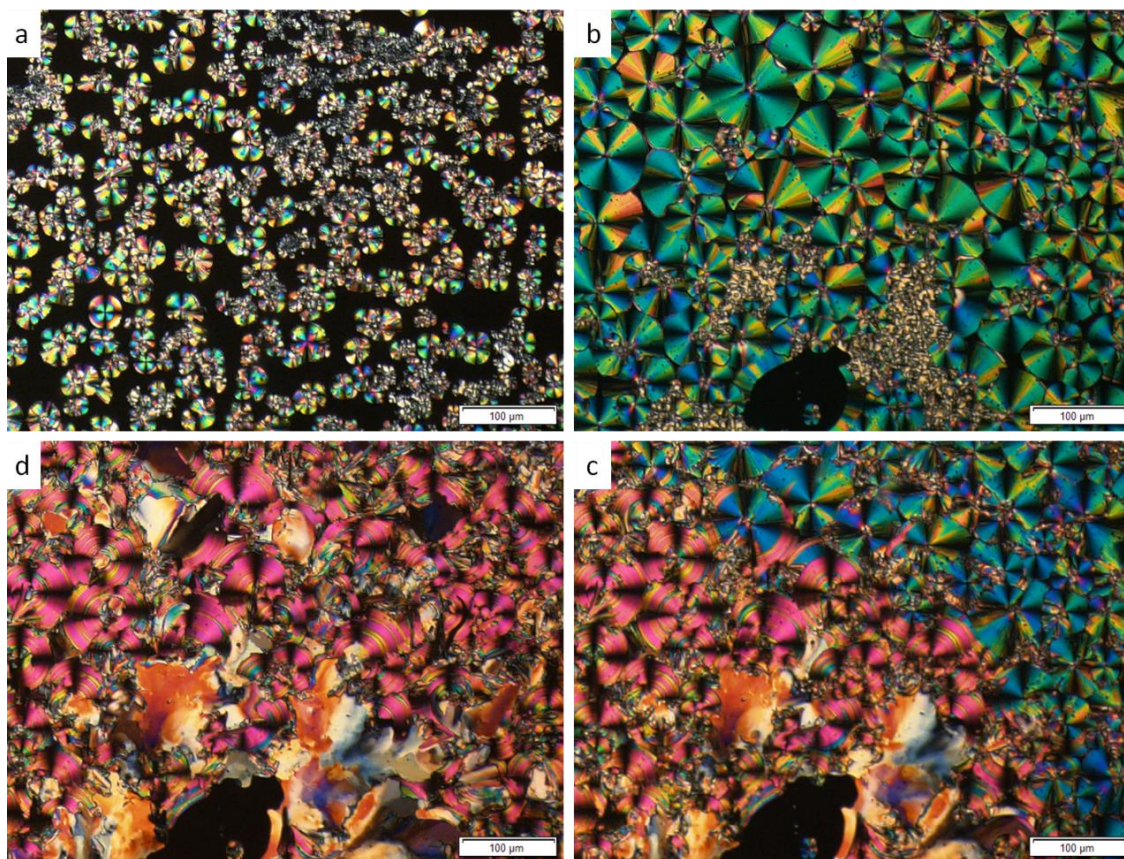


Figura 118. Texturas no resfriamento a) transição Iso→SmXP<sub>F</sub> a 154,6°C b) SmXP<sub>F</sub> a 145 °C c) transição SmXP<sub>F</sub>→B3 a 134°C d) B3 a 119°C do composto **56c**.



Uma análise de XRD foi feita em maiores detalhes, avaliando a mudança do padrão dentro de casa mesofase. A Figura 119 mostra os padrões obtidos na mesofase e no sólido.

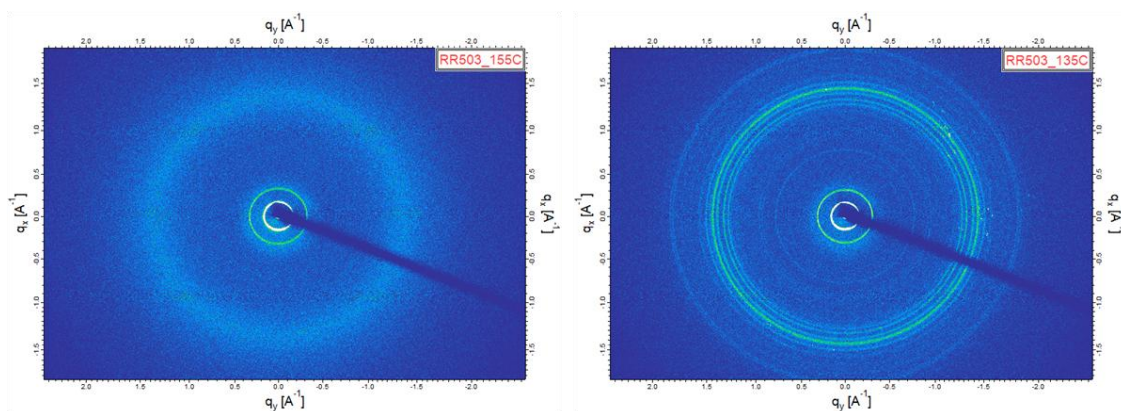


Figura 119. Padrão WAXS do composto **56c** na mesofase em 155°C (esquerda) e no sólido em 135°C (direita).

O padrão obtido na mesofase é característico de uma organização em camadas, onde pode-se observar dois círculos intensos na região de baixo ângulo, referentes às primeiras ordens de reflexão, e um círculo difuso, característico do espalhamento das cadeias alquílicas desordenadas na fase esmética. Além disso, embora se observe picos intensos na região de alto ângulo no padrão obtido na fase cristalina, há uma quantidade mensurável de picos (compare com a Figura 100), o que nos faz atribuí-la como sendo uma fase B3. A textura observada na mesofase  $\text{SmXP}_F$  e na fase B3 em uma cela de cristal líquido é mostrada na Figura 120.

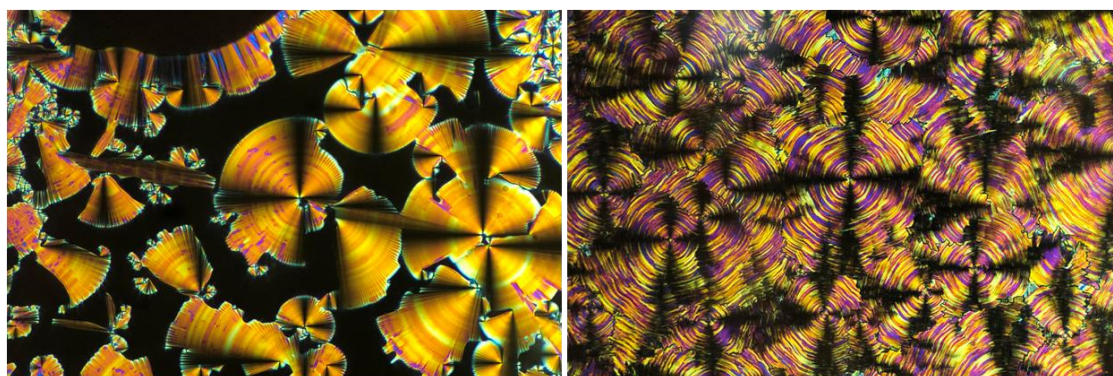


Figura 120. Texturas observadas por MOLP do composto **56c** em uma cela de alinhamento planar de 3  $\mu\text{m}$  de gap. Na mesofase  $\text{SmXP}_F$  (esquerda) e na mesofase B3 (direita).

Para uma breve comparação com os valores das distâncias obtidas por XRD, a geometria molecular do composto **56c** foi otimizada para se obter a conformação de menor energia e o comprimento da molécula na sua forma mais estendida (Figura 121).

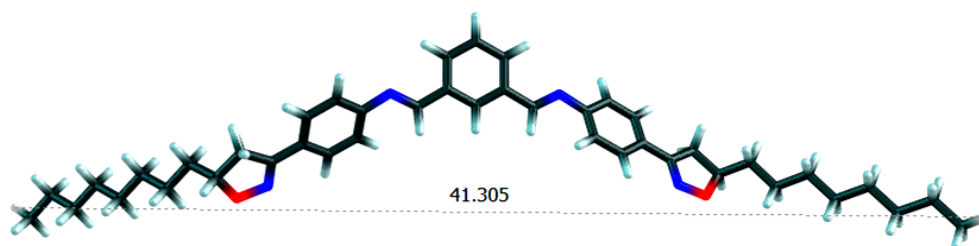


Figura 121. Geometria obtida para composto **56c** após a otimização geométrica utilizando-se o programa Gaussian 16, funcional B3LYP e função de base 6-31G(d).

O gráfico de intensidade em função do vetor de espalhamento dos padrões obtidos em diferentes temperaturas é mostrado na Figura 122.

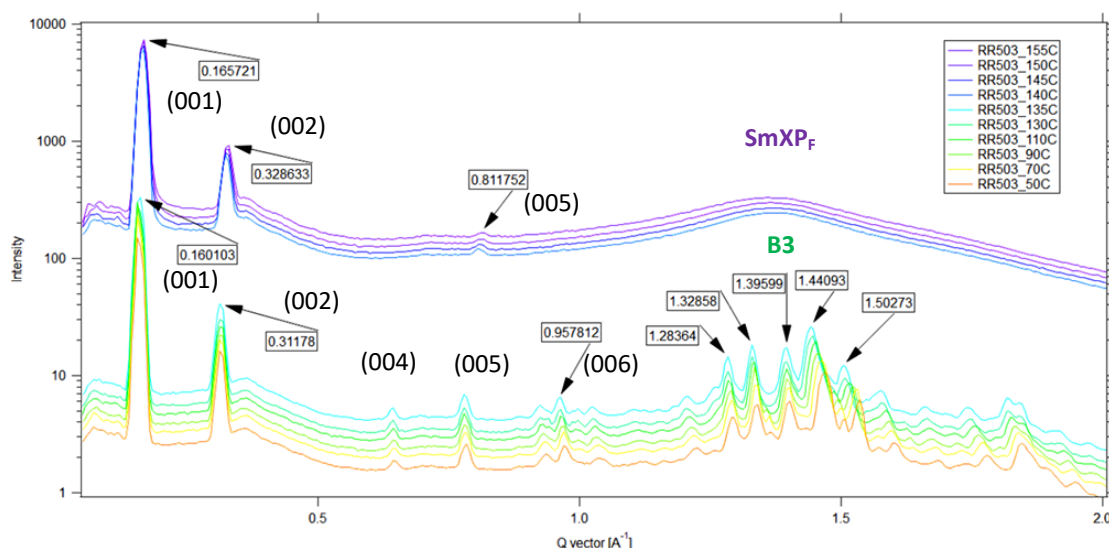


Figura 122. Difratoograma obtido em diferentes temperaturas para o composto **56c**. A intensidade está *offset* para melhor visualização dos padrões da mesofase e do cristal.

As curvas mais acima representam as medidas feitas nas mesofases, com as respectivas temperaturas no destaque da figura. Observa-se dois picos intensos em  $0,163 \text{ \AA}^{-1}$  e  $0,329 \text{ \AA}^{-1}$ , referentes às transições de primeira e segunda ordem, respectivamente. O primeiro pico é equivalente à distância de  $37,9 \text{ \AA}$ , relacionado com a distância entre camadas. Para uma fase ortogonal, no caso SmA, o tamanho da molécula na sua forma mais estendida deveria ser aproximadamente o mesmo do primeiro pico de reflexão, o que não é observado neste caso, pois a molécula tem  $41,3 \text{ \AA}$ , sugerindo uma inclinação da molécula. Como não foi possível obter a amostra alinhada, os padrões WAXS não podem ser utilizados para determinação de uma fase SmCa ou SmA. Uma análise mais detalhada da orientação da molécula foi feita, considerando a possibilidade de uma mesofase  $\text{SmAP}_F$ . Dessa forma, a polarização devido ao centro da molécula seria proveniente de um núcleo posicionado ortogonalmente ao plano da camada (Figura 123).

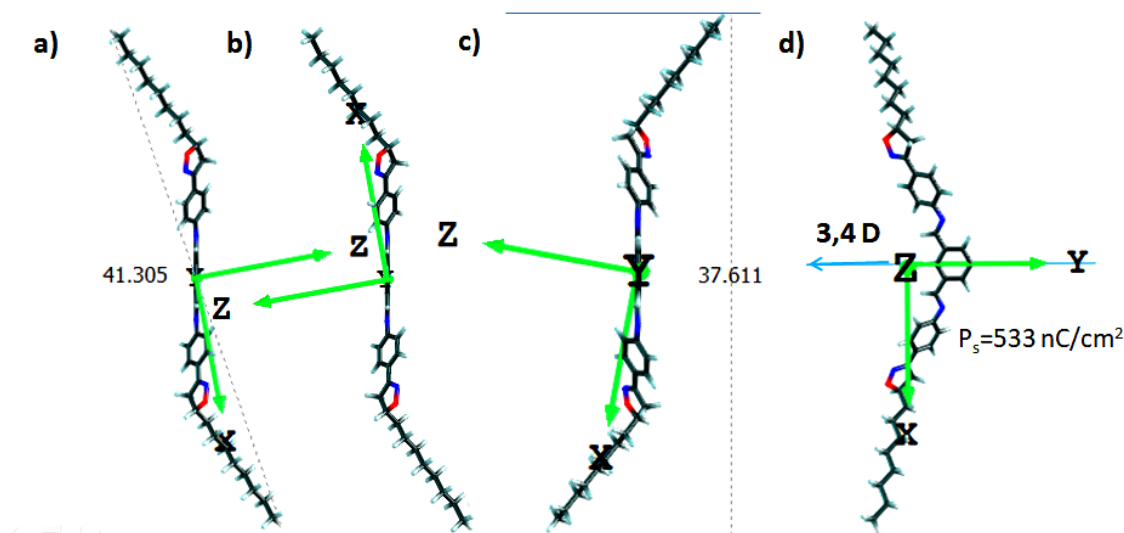


Figura 123. Orientação da molécula na camada esméctica. a) comprimento molecular de 41,3 Å e polarização entrando no plano da página e b) após operação de rotação em C2. c) Projeção da distância entre as camadas considerando o núcleo da molécula perpendicular ao plano da camada, com a polarização apontando para fora da página. d) Visão lateral da molécula com momento de dipolo de 3,4 Debye no plano da página. Plano XY = Plano de polarização, plano XZ = plano de inclinação, plano YZ = plano da camada.

Com tal modelo obtemos o valor de espaçamento entre as camadas de 37,6 Å, estando de acordo com o valor calculado pelo XRD, e o núcleo da molécula se mantém ortogonal ao plano da camada. Vale lembrar que a simulação foi feita para um dos enantiômeros (*R,R*) constituintes da mistura racêmica desses compostos. Para o enantiômero (*S,S*) deve-se observar a mesma relação entre o comprimento molecular e o espaçamento entre as camadas. Uma análise de CG utilizando-se uma coluna quiral deverá ser feita para a correta atribuição de todos os isômeros presentes na amostra.

Existe um conceito na ciência de cristais líquidos de que moléculas com cadeias alquílicas nas duas extremidades tendem a formar mesofases inclinadas, uma vez que as flutuações da cadeia fora da camada devam ser suprimidas para que tal inclinação não ocorra. Ainda, o arranjo sinclínico de moléculas inclinadas é mais estável do que o arranjo anticlínico pelo mesmo motivo. Desta forma, é difícil assinalar tal mesofase, uma vez que ela deva ser ortogonal ou inclinada com arranjo anticlínico, sendo a estrutura molecular desfavorável para ambas opções, no caso de um arranjo ferroelétrico observado pelas medidas eletroópticas. Além disso, existe um modelo proposto pelo grupo de Boulder de que para que moléculas apresentem mesofases  $\text{SmAP}_F$  elas devem ser preparadas sem cadeias alquílicas em uma de suas extremidades (Figura 124).<sup>118</sup>

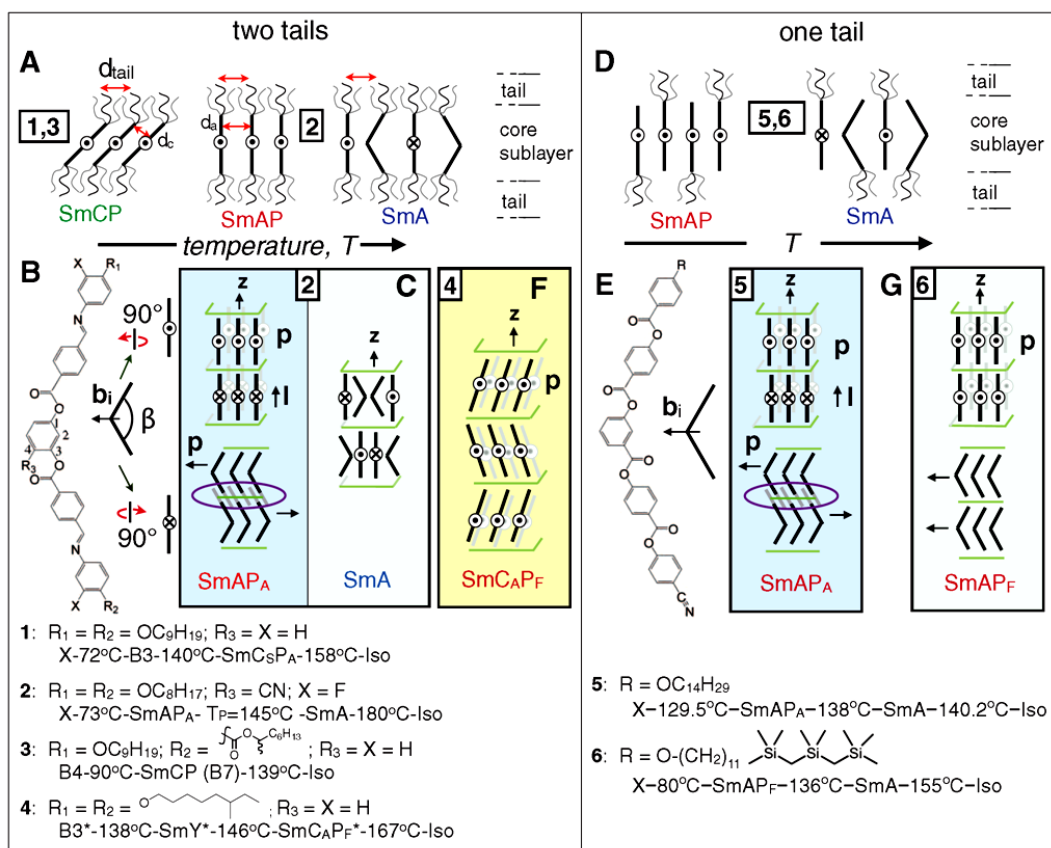
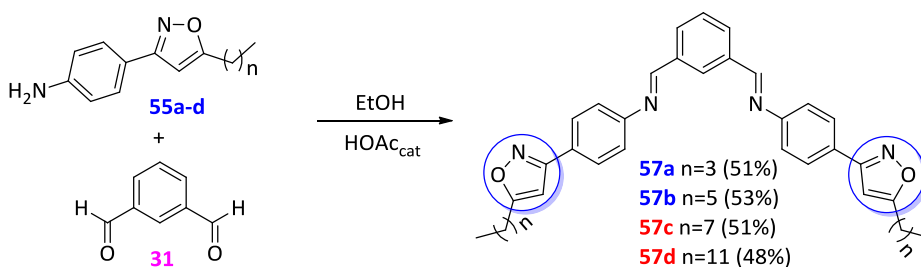


Figura 124. Exemplos de moléculas que apresentam mesofases SmA e sua relação com a estrutura molecular.<sup>118</sup> Reproduzida com permissão da ref. 118.

Poderíamos ter uma fase SmAP<sub>F</sub> constituída de moléculas com cadeias alquílicas nas duas extremidade? Uma vez que as fases SmAP<sub>F</sub> e SmCaP<sub>F</sub> são indistinguíveis por MOLP, a correta atribuição da mesofase só poderá ser feita a partir da análise de DRLM, com a preparação de filmes livremente suspensos, onde o efeito par/ímpar da polarização em função do número de camadas no filme não está presente nas fases SmAP<sub>F</sub>.

Seguindo a analogia dos outros capítulos, a investigação da substituição do anel isoxazolina pelo anel isoxazol foi feita a partir da síntese das isoftaliminas derivadas de isoxazóis 5-alkil-3-arylsubstituídos pela adição das aminas **55a-d** precursoras ao aldeído isoftálico (Esquema 21).



Esquema 21. Síntese das isoftaliminas **57a-d** derivadas de isoxazóis 5-alkil-3-arylsubstituídos.



A análise preliminar do composto **57c** por MOLP revelou uma textura peculiar após o resfriamento do isotrópico, com nova mudança na textura após a cristalização. A primeira hipótese era de que estive ocorrendo transições entre fases cristalinas. Após a medida de DSC, se observou a presença de dois picos no aquecimento e três no resfriamento, embora dois deles apareçam praticamente sobrepostos (Figura 125).

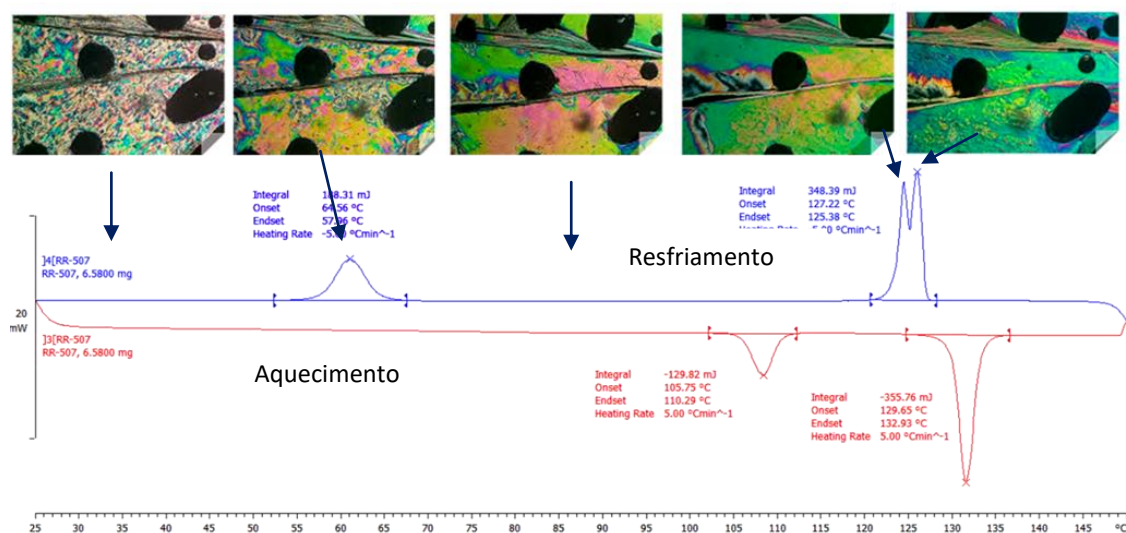


Figura 125. Termograma de DSC do composto **57c** e suas texturas em cada temperatura.

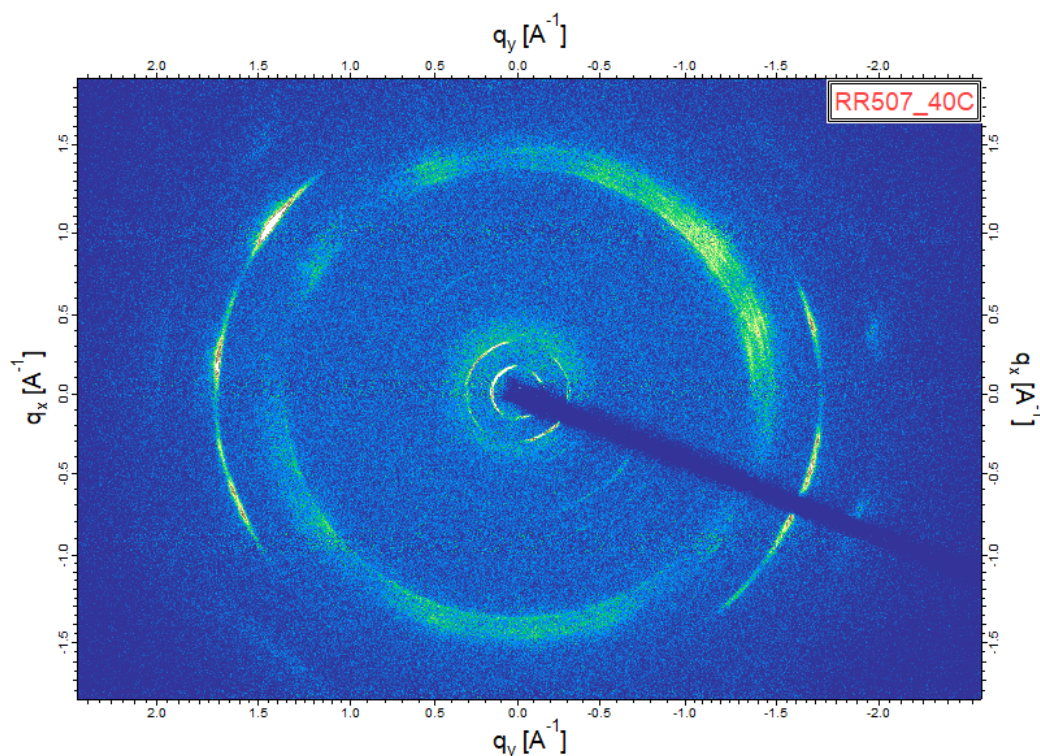
O composto foi então inserido em uma cela de 3  $\mu\text{m}$  de *gap* e suas texturas foram reavaliadas e estão destacadas acima do DSC. A aparência cristalina é bastante marcante, embora se observem domínios com texturas borradas e a entalpia de transição para o cristal seja relativamente elevada para se considerar uma transição entre fases cristalinas (18,4 kJ/mol). Além disso, dentro da fase ainda não identificada ocorre mudança na birrefringência da amostra, o que poderia estar relacionado com um encolhimento de camada por uma provável inclinação das moléculas.

As temperaturas de transição no aquecimento obtidas por DSC são apresentadas na Tabela 4. Pode-se observar uma diminuição na temperatura de clareamento e um aumento no ponto de fusão com o aumento das cadeias alquílicas terminais das estruturas.

Tabela 4. Temperaturas de transição (°C) no aquecimento para os compostos **57a-d**.

Entrada	Cr	SmX	I
<b>57a</b>	•	135	•
<b>57b</b>	•	103,5	•
<b>57c</b>	•	105,7	•
<b>57d</b>	•	107,1	•

A análise de XRD revelou padrões peculiares de difração, embora se assemelhem aos apresentados pelas isoxazolininas do capítulo 3, onde a estrutura parece estar menos organizada em temperaturas mais baixas (Figura 126).

Figura 126. Padrão WAXS do composto **57c** à 40°C.

As amostras não puderam ser alinhadas pelo método convencional, o que dificulta a designação segura da mesofase. Contudo, as reflexões intensas na região WAXS pode estar relacionadas com distâncias entre as moléculas dentro da camada de uma mesofase esméctica de alta ordem, como o pico em  $1,720 \text{ \AA}^{-1}$  que equivale a uma distância de  $3,65 \text{ \AA}$  (Figura 127). O padrão a  $120^\circ\text{C}$  se assemelha ao padrão de difração de um cristal orgânico, com inúmeros picos incommensuráveis.

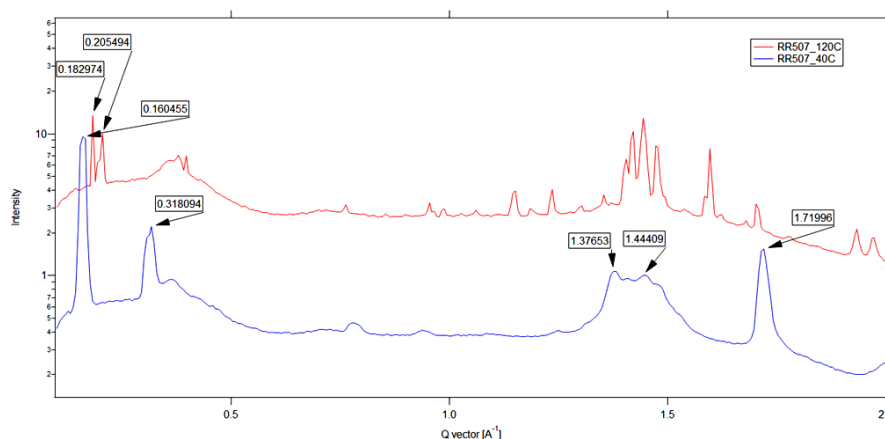
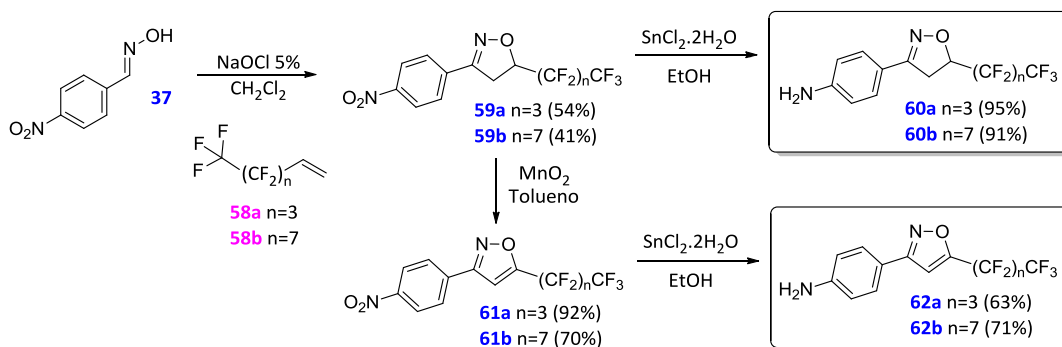


Figura 127. Difratograma do composto **57c** obtido a 120°C e 40°C. A intensidade está *offset*.

Novamente é apresentado um resultado contra-intuitivo, onde em mais baixas temperaturas se obtém padrões de difração que se aproximam mais de uma mesofase, mas que aparenta ser um padrão das moléculas banana contendo heterociclos isoxazol e isoxazolina dispostos lateralmente em suas estruturas. Vale lembrar que esse comportamento é observado em compostos banana que apresentam a sequência B2-B3-B4, onde a fase intermediária B3 em temperaturas mais altas apresenta um arranjo mais ordenado que na mesofase B4, que são um tipo de DC (os HNF's).

Também foi feita a investigação da influência do tipo de cadeia lateral utilizada nas moléculas banana derivadas de isoxazol e isoxazolina. Para isso, foi feita a síntese de heterociclos com cadeias perfluoradas na posição 5 dos anéis (Esquema 22).



Esquema 22. Preparação das aminas derivadas de isoxazolininas e isoxazóis 5-perfluoroalquil-3-arylsubstituídos.

Assim como nos sinais dos hidrogênios aromáticos do sistema parassubstituído mostrados para o composto **52a**, os sinais dos hidrogênios do heterociclo dos compostos com cadeias perfluoradas **59a-b** também apresentaram sinais de segunda ordem devido aos efeitos do flúor (Figura 128).



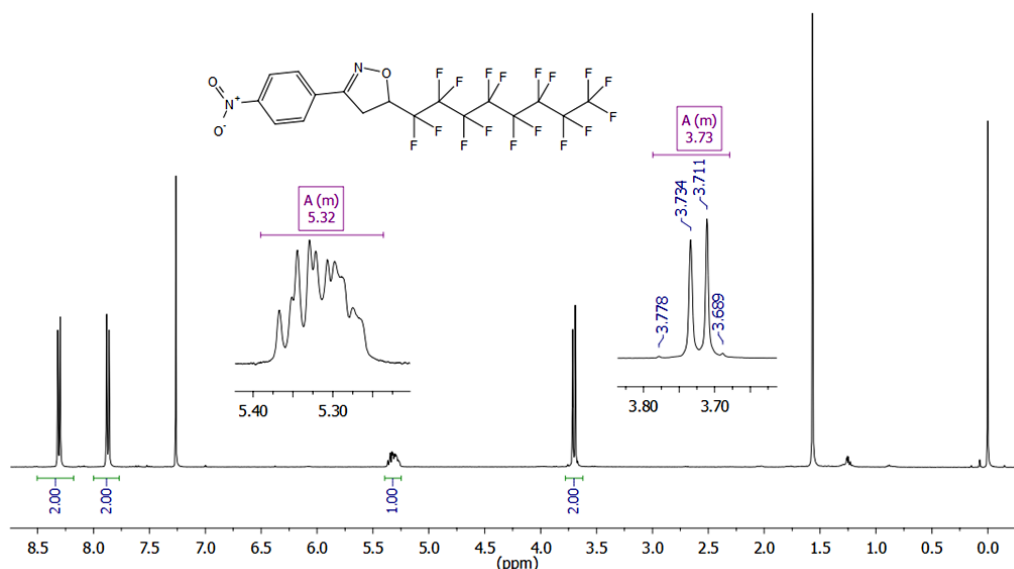
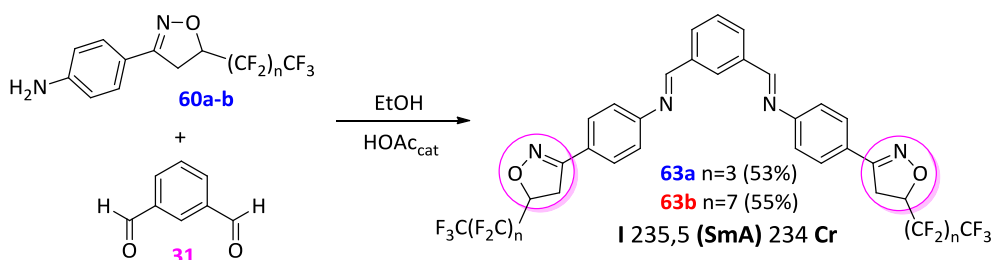


Figura 128. Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz) do composto **59b**.

A presença da cadeia perfluorada torna os hidrogênios diastereotópicos quimicamente equivalentes, porém, permanecem com não equivalência magnética, levando ao sinal de segunda ordem observado em 3,73 ppm. Esse resultado já foi observado em outros compostos preparados pelo nosso grupo de pesquisa, onde a constatação da equivalência química e não equivalência magnética foi feita irradiando-se a amostra na frequência do hidrogênio que aparece em 5,32 ppm, levando a um colapso do sinal em 3,73 ppm, mostrando que não há acoplamento geminal entre eles e que os dois aparecem em mesmo deslocamento químico.

As aminas intermediárias com cadeias perfluoradas **60a-b** foram usadas na reação de adição ao aldeído **31** para a formação das moléculas banana **63a-b** (Esquema 23).



Esquema 23. Síntese das isoftaliminas **63a-b** derivadas de isoxazolinas 5-perfluoroalquil-3-arilsubstituídas.

Apenas o composto **63b** com maior cadeia perfluorada apresentou comportamento líquido-cristalino, e a mesofase foi observada apenas no resfriamento, sendo uma mesofase SmA monotrópica com uma pequena faixa de 1,5 °C de estabilidade (Figura 129).

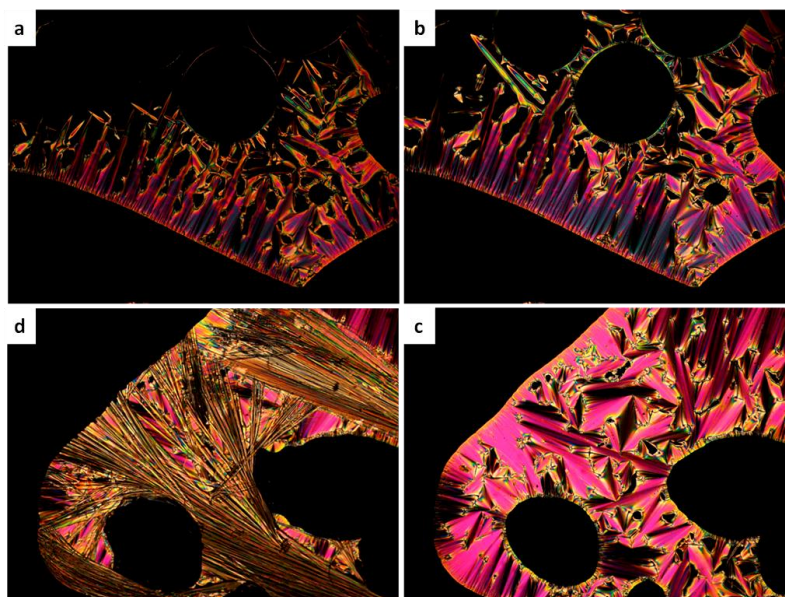


Figura 129. Texturas no resfriamento a) transição Iso→SmA a 235,5 °C b) SmA a 235 °C c) SmA a 234,5 °C d) transição SmA→Cr a 234 °C do composto **63b**.

A curta faixa de mesofase também foi observada utilizando-se uma rápida taxa de aquecimento e resfriamento na análise de DSC (Figura 130). O valor de entalpia associado à transição monotrópica (4,1 kJ/mol) é relativamente pequeno quando comparado aos valores de transição Iso-SmA genéricos (~9 kJ/mol).

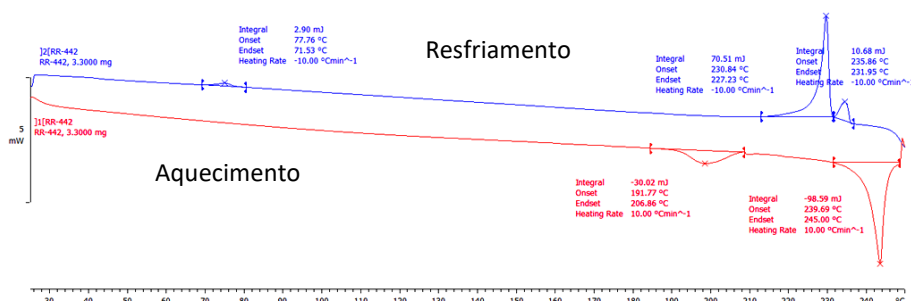
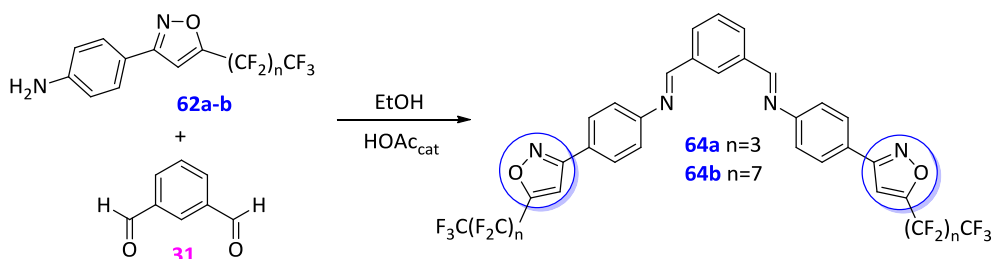


Figura 130. Termograma de DSC da isoftalimina **63b**.

Mesmo assim não é descartada a formação de uma mesofase polar, uma vez que as isoftaliminas análogas com cadeias alquílicas não-perfluoradas apresentaram tal característica. Devido à curta faixa de existência da mesofase e sua instabilidade, tanto as análises de XRD quanto de voltagem triangular não puderam ser realizadas.

A possibilidade de formação de uma mesofase B6 poderia ser sugerida devido à textura similar observada nos composto que apresentam tal mesofase, porém, é esperado que as cadeias perfluoradas causem uma segregação de fases, não favorecendo um arranjo intercalado dos núcleos rígidos que é observado nas mesofases B6.

Em busca de mesofase com o grupo isoxazol, as aminas **62a-b** foram utilizadas na síntese das moléculas banana com cadeias perfluoradas **64a-b** (Esquema 24).



Esquema 24. Síntese das isoftaliminas **63a-b** derivadas de isoxazóis 5-perfluoroalquil-3-arilsubstituídos.

Os compostos derivados de isoxazol com cadeias perfluoradas **64a-b** não apresentaram nenhum comportamento líquido-cristalino (Tabela 5).

Tabela 5. PF (°C) dos compostos **64a-b**.

Entrada	Cr	I
<b>64a</b>	•	190
<b>64b</b>	•	221

O não surgimento de mesofases nas moléculas contendo o anel isoxazol e as cadeias perfluoradas pode ser explicado pela grande rigidez do sistema. Uma provável mesofase poderá ser obtida fazendo a substituição de uma cadeia perfluorada por uma cadeia alquílica, estudo que ficará como perspectiva desse trabalho.

Neste capítulo foi observada a grande variedade de mesofases polares que podem ser encontradas em bases de Schiff contendo heterociclos como braços mesogênicos, onde por exemplo, pequenas mudanças na estrutura levam a mudança de uma mesofase B7 para uma mesofase B1. No caso das isoxazolininas, a inversão da direção do anel levou a formação de prováveis *dark conglomerates* ou  $\text{SmAP}_F$ . Além disso, pode-se cogitar a formação de uma mesofase polar para o composto fluorado que apresentou pequena faixa de existência, não sendo possível a análise de XRD ou voltagem triangular. A potencialidade desses compostos pode ir muito além de novas propriedades físicas de cristais líquidos, uma vez que isoxazolininas e isoxazóis são extremamente estudados na preparação de compostos com atividade biológica.<sup>128-133</sup>

5

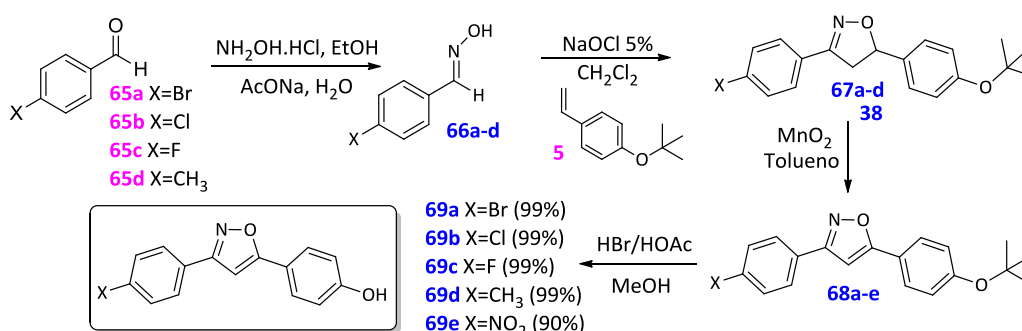
3,5-DIARILISOXAZÓIS E 3,5-DIARILISOXAZOLINAS  
NÃO-SIMÉTRICOS: GRUPO 2A

## CAPÍTULO 5. 3,5-DIARILISOXAZÓIS E 3,5-DIARILISOXAZOLINAS NÃO-SIMÉTRICOS: GRUPO 2A

A construção das moléculas não-simétricas consiste na avaliação do potencial aparecimento de mesofases biaxiais, que são de grande interesse nos atuais trabalhos com moléculas que apresentam mesofases nemáticas. Essa biaxialidade surge quando as formas das moléculas desviam da forma de bastão (isso pode ou não incluir as moléculas banana), e a incorporação da porção éster em um dos lados favorece o desvio da linearidade que já não é favorecida pela presença do anel isoxazol e isoxazolina.

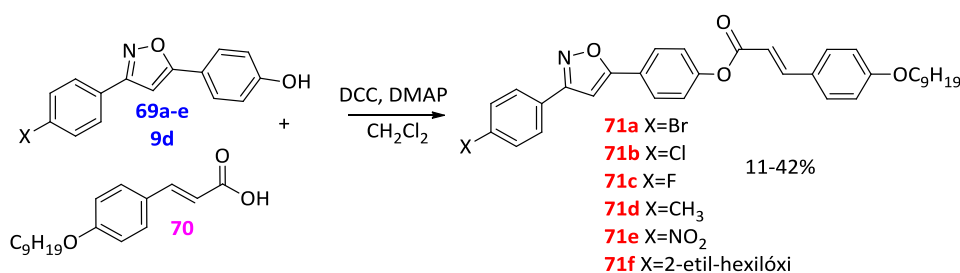
### 5.1 Grupo 2A1 - Ésteres Cinâmicos Derivados de Isoxazol e Isoxazolina

Para a síntese deste grupo foram utilizados os fenóis **69a-e**, onde a síntese e caracterização foi descrita recentemente<sup>125</sup>, e o fenol **9d** (Esquema 25).



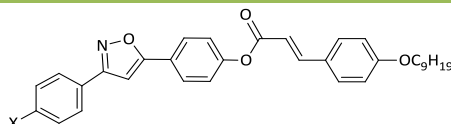
Esquema 25. Preparação dos fenóis **69a-e** derivados de isoxazóis 3,5-diarilsubstituídos.

Os ésteres foram preparados por meio de reações de esterificação com o ácido cinâmico **70** utilizando-se DCC, DMAP e diclorometano como solvente. Os baixos rendimentos nessas reações são atribuídos às sucessivas recristalizações dos compostos para completa remoção do subproduto formado dicitclohexiluréia (DCU), utilizando uma mistura de diclorometano e metanol, seguida de recristalização em acetona para remoção do fenol e ácido restantes (Esquema 26).



Esquema 26. Síntese dos ésteres cinâmicos **71a-f** derivados de isoxazóis 3,5-diarilsubstituídos.

Todos os compostos apresentaram comportamento líquido-cristalino, exibindo ampla faixa de existência de mesofase (Tabela 6). Houve degradação acima da temperatura de clareamento em todos os casos, exceto para o composto **71f**, que em contrapartida apresentou faixas mais curtas de mesofases.

Tabela 6. Temperaturas de transição (°C) para os compostos **71a-f**.

Entrada	X	Cr	Cr <sub>1</sub>	SmC	SmA	N	I
<b>71a</b>	Br	•	116		270	•	•
<b>71b</b>	Cl	•	119	•	126	•	298
<b>71c</b>	F	•	114	•	124	•	150
<b>71d</b>	CH <sub>3</sub>	•	106	•	144	•	205
<b>71e</b>	NO <sub>2</sub>	•			94	•	290
<b>71f</b>	2-Etilhexiloxi	•		132	•	148	•

As novas moléculas híbridas derivadas do éster cinâmico contendo o anel isoxazol apresentaram fases líquido-cristalinas com amplas faixas de temperatura. Essa característica provém da união das propriedades dos materiais precursores, onde modificações sintéticas posteriores podem levar à diminuição da temperatura de fusão com deslocamento da faixa ampla para temperaturas próximas da ambiente. Os compostos híbridos isoxazol-cinamatos são importantes precursores para a síntese de materiais funcionais estáveis e de baixa massa molecular em áreas de tecnologia como eletrônica, eletro-óptica e holografia. A síntese completa e discussão das propriedades desta série está descrita no artigo publicado na revista *Liquid Crystals*.<sup>134</sup> Na Figura 131 estão algumas das texturas observadas para alguns dos compostos apresentados acima.

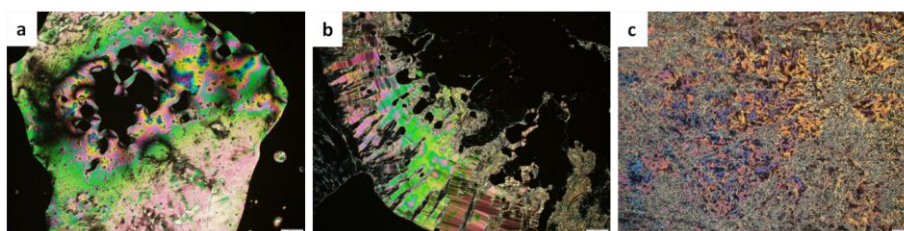


Figura 131. Texturas observadas por MOLP para os compostos a) **71d** a 275°C b) **71e** a 270°C e c) **71f** a 140°).

Além disso, houve um resultado inesperado durante a etapa de purificação do composto **71a**, que levou a formação de um material com características distintas daquelas apresentadas pelo éster original, exibindo uma fase monotrópica com transição para fase nemática em 163 °C e para o sólido cristalino em 147 °C no resfriamento da amostra, com mudança no padrão do espectro de RMN de  $^1\text{H}$  (Figura 132).

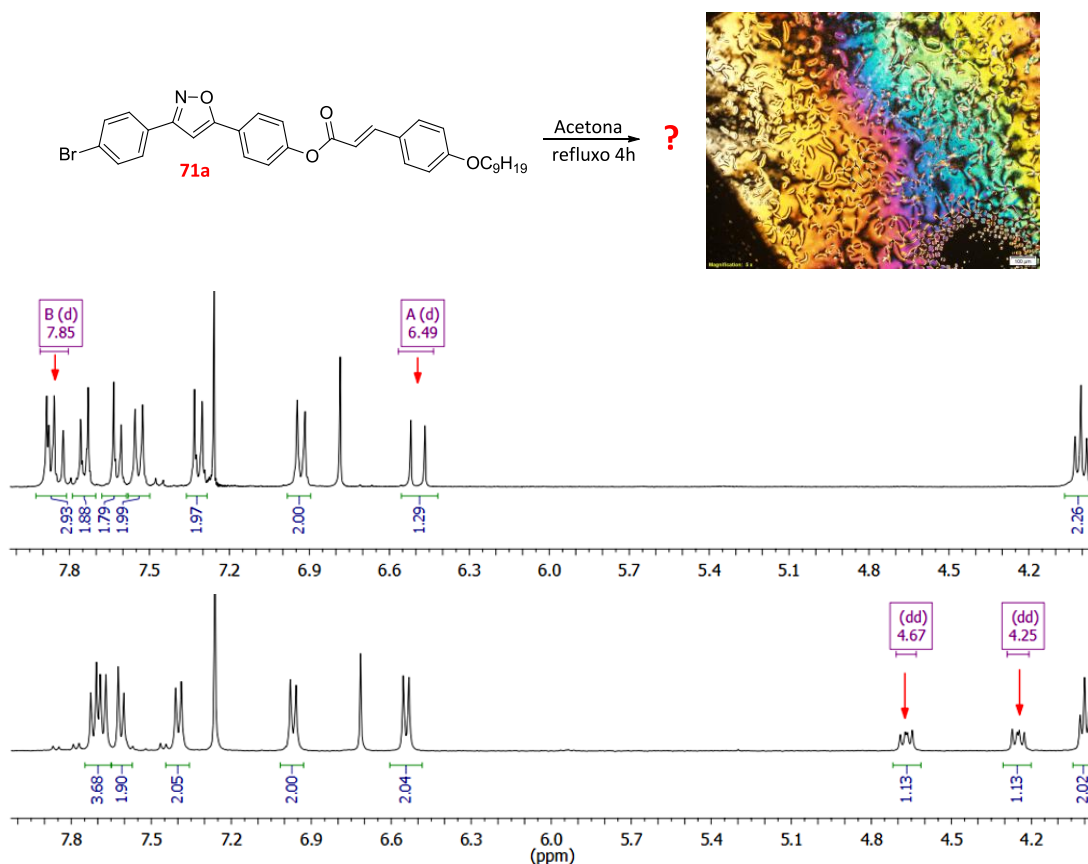
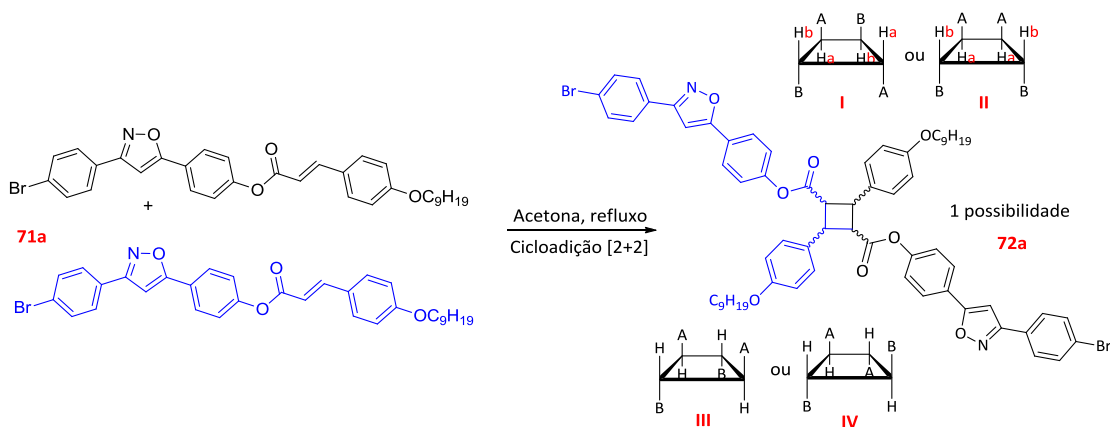


Figura 132. Textura observada por MOLP de **72a** e espectro de RMN de  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz) do éster inicial (acima) e do produto formado (abaixo).

Sugere-se que o produto formado seja proveniente da cicloadição [2+2] térmica (proibida) para formação do ciclobutano mostrado no Esquema 27.



Esquema 27. Reação de cicloadição de **71a** e suas várias possibilidades de arranjo.



O experimento de HSQC editado foi utilizado para determinar as correlações heteronucleares a uma distância ( $^1J_{CH}$ ), uma vez que no experimento unidimensional de  $^{13}C$  verificou-se o surgimento de dois sinais em 47,4 e 41,0 ppm. Tais dados adicionais de RMN bidimensional relacionam os hidrogênios destacados no espectro acima com os sinais dos carbonos do ciclobutano formado (Figura 133).

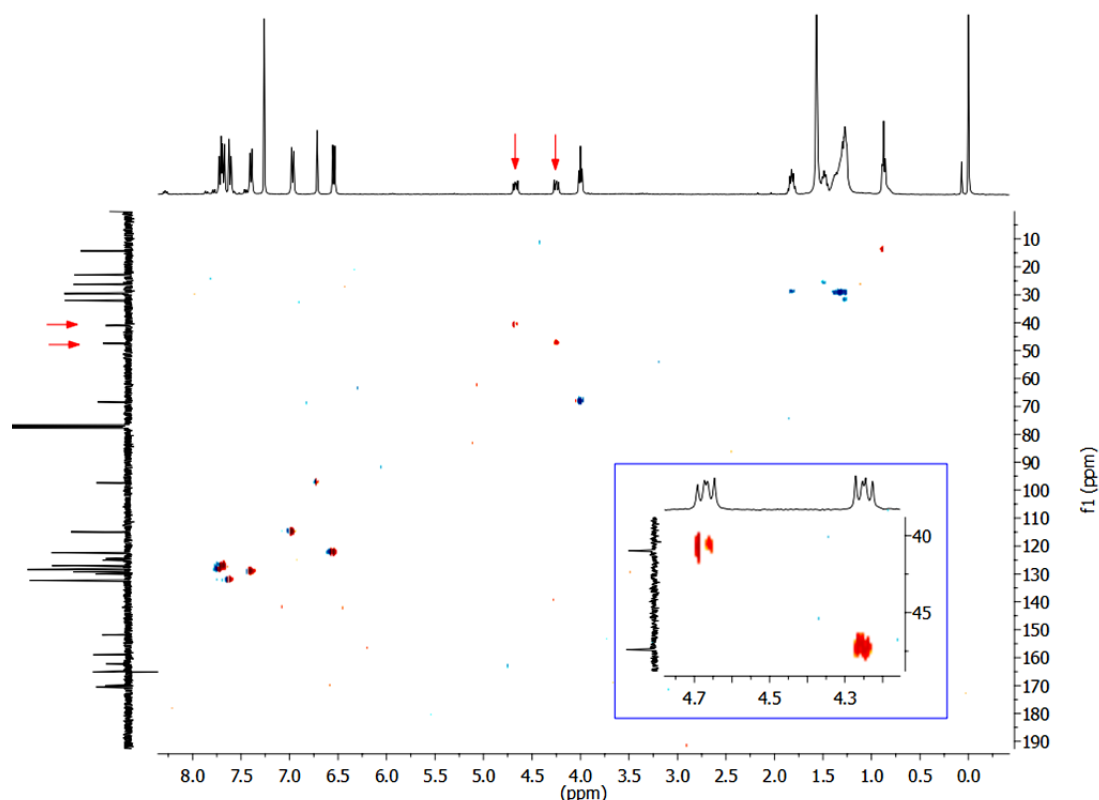


Figura 133. Mapa de contorno do espectro de HSQC com edição da multiplicidade ( $CDCl_3$ , 400 MHz) do ciclobutano **72a**.

Analisando o espectro de RMN de  $^1H$  pode-se descartar a possibilidade de formação das estruturas III e IV, uma vez que a multiplicidade dos dois sinais dos hidrogênios do ciclobutano é um duplo dubleto com  $^3J = 10,6$  Hz e  $^3J = 7,3$  Hz, assim, deve haver ângulos diferentes entre eles de acordo com a equação de Karplus, dessa forma uma das constantes deve ser necessariamente referente ao acoplamento *cis* e outra ao acoplamento *trans*, sendo possível somente nas estruturas I e II, pois em III e IV só existem hidrogênios em conformação *trans*.

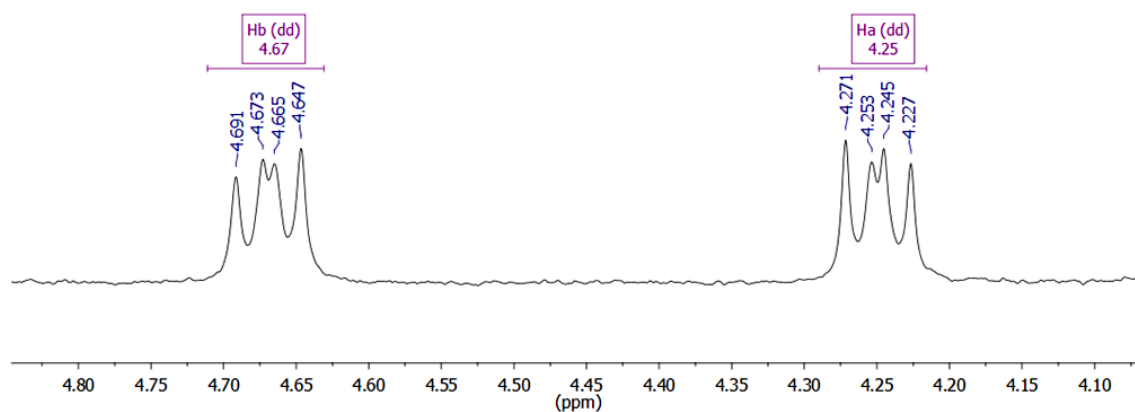


Figura 134. Ampliação da região dos sinais referentes aos hidrogênios do ciclobutano do composto **72a** no espectro de RMN de  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz).

Além disso, foi utilizado o experimento de HMBC, que nos permite obter informações sobre as correlações a múltiplas ligações entre os heteronúcleos de  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$  ( $^nJ_{\text{CH}}$ ). Através do espectro podemos observar a correlação do  $\text{H}_a$  e  $\text{H}_b$  com diferentes carbonos quaternários, além da correlação com os carbonos do próprio ciclo e a de um dos carbonos do ciclo com apenas um hidrogênio aromático (expansão da região).

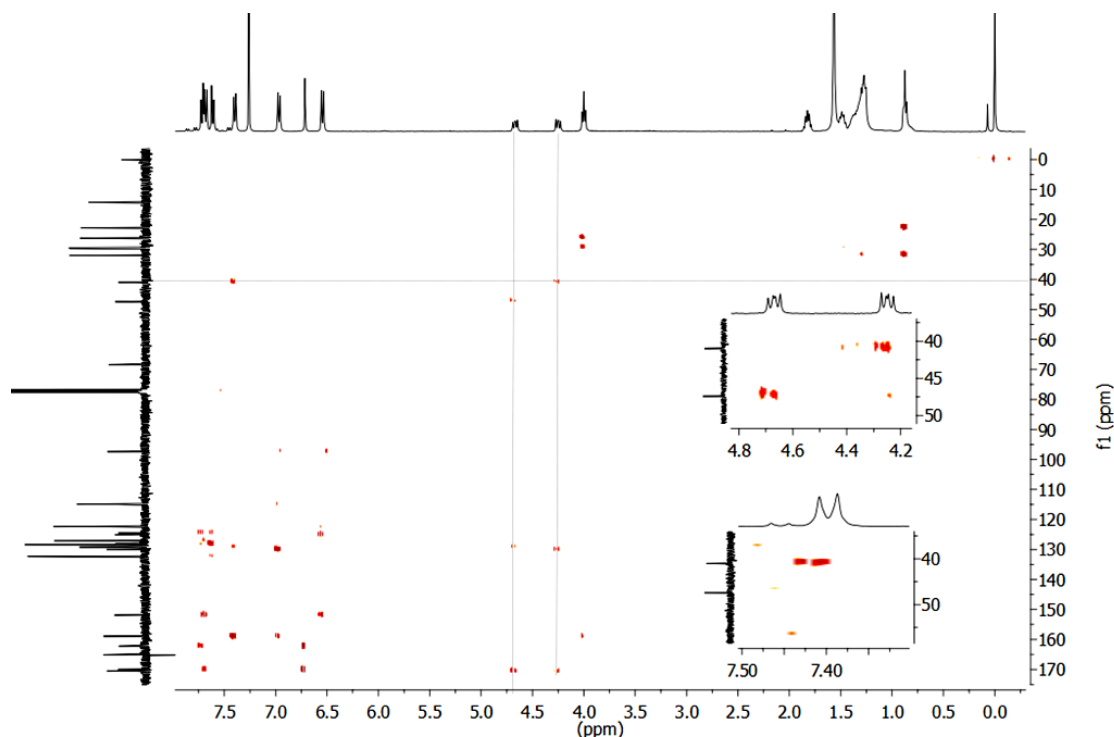


Figura 135. Mapa de contorno do espectro de HMBC ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz) do composto **72a**.

Na primeira região destacada podemos observar a correlação devido ao  $^2J_{\text{CaHb}}$  e  $^2J_{\text{CbHa}}$ , respectivamente, e logo abaixo a correlação pelo acoplamento  $^3J_{\text{CbHar}}$ . Dessa forma podemos inferir que o carbono em 47,4 ppm que não tem nenhuma correlação a longa distância (além daquela com H do ciclo) é o

carbono vizinho à carbonila, já que se houvesse correlação essa seria no mínimo a quatro ligações, não aparecendo neste experimento de HMBC. Ou seja, o sinal referente ao H<sub>a</sub> ligado ao carbono do ciclo vizinho à carbolina aparece em deslocamento químico menor (4,25 ppm).

A expansão abaixo (Figura 136) mostra mais três correlações, as duas primeiras destacadas com ampliação no espectro, onde se observa o  $^3J$  do carbono quaternário (129,1 ppm) do anel aromático com H<sub>a</sub> e  $^3J$  do carbono vizinho a este último (129,8 ppm) com H<sub>b</sub>. A última correlação que podemos observar é com o carbono carbonílico acima de 170 ppm com  $^2J_{CCHa}$  e  $^3J_{CCHb}$ .

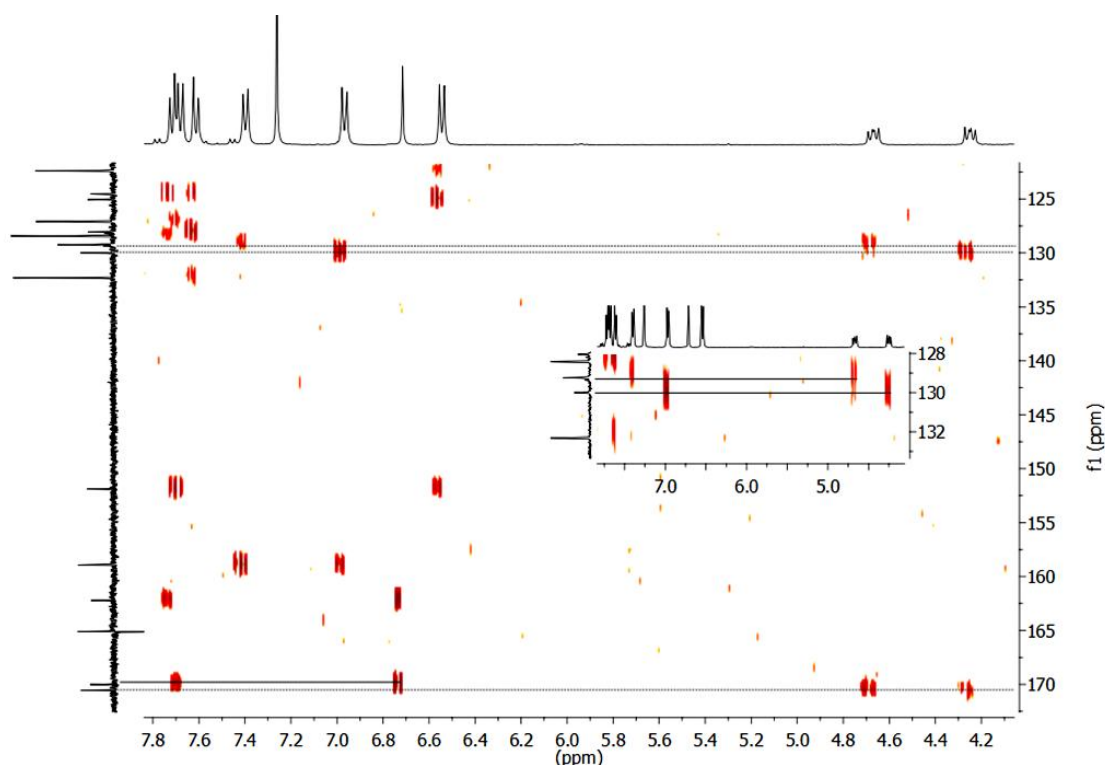


Figura 136. Ampliação do mapa de contorno do espectro de HMBC (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz) do composto **72a**.

Uma otimização geométrica prévia utilizando o programa MOPAC com método PM7 levou a uma conformação em que os anéis aromáticos estão disposto de tal forma que se tem uma interação  $\pi$ -stacking (Figura 137), onde se pode começar a entender a propriedade líquido-cristalina apresentada pelo ciclobutano.

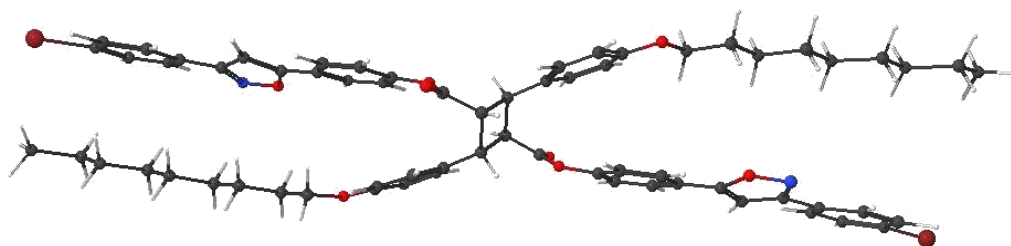
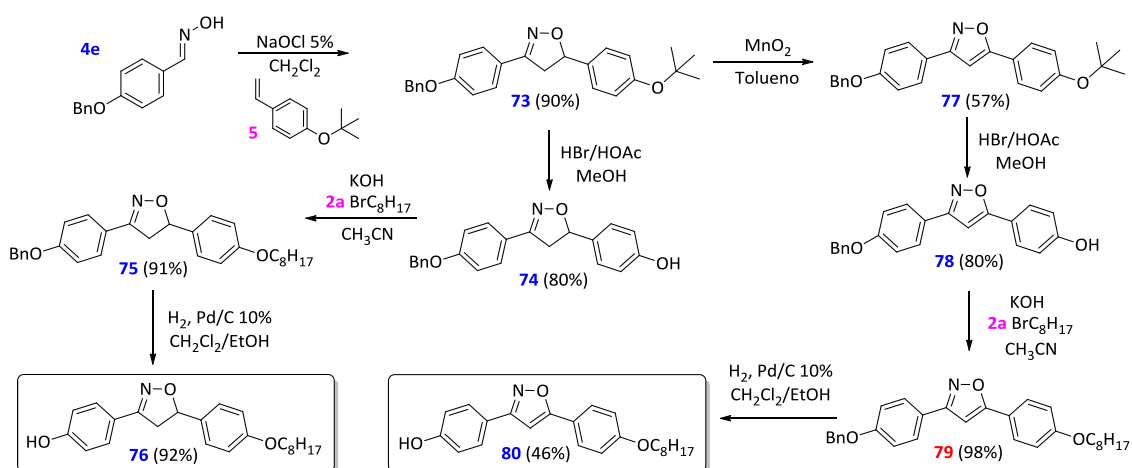


Figura 137. Estrutura obtida pela análise conformacional do composto **72a** utilizando o programa MOPAC com método PM7.

Fica como perspectiva deste trabalho a investigação dessas reações de cicloadição [2+2] nos compostos restantes da série e a correta identificação de qual a geometria do produto final formado por técnicas de RMN, além da avaliação das propriedades líquido-cristalinas provenientes dessas estruturas peculiares.

## 5.2 Grupo 2A2 - Ésteres Derivados de Fenóis de Isoxazol e Isoxazolina

A preparação deste grupo de moléculas se iniciou com a reação de cicloadição entre a oxima previamente preparada **4e** e o *tert*-butóxiestireno **5**, levando à formação da isoxazolina **73**. As reações de oxidação e desproteção foram conduzidas paralelamente, levando à formação do isoxazol análogo **77** e fenol **74** derivado de isoxazolina, respectivamente. O fenol foi alquilado e posteriormente sua porção benzila foi removida na reação de hidrogenólise, levando ao fenol precursor **76** derivado de isoxazolina. Seguindo as mesmas metodologias, o fenol **80** derivado de isoxazol foi preparado (Esquema 28).



Esquema 28. Preparação dos fenóis **76** e **80** derivados de isoxazolina e isoxazol, respectivamente.

Durante a rota sintética foi observada a formação de um composto líquido-cristalino (**79**) que apresentou a mesofase nemática (Figura 138).

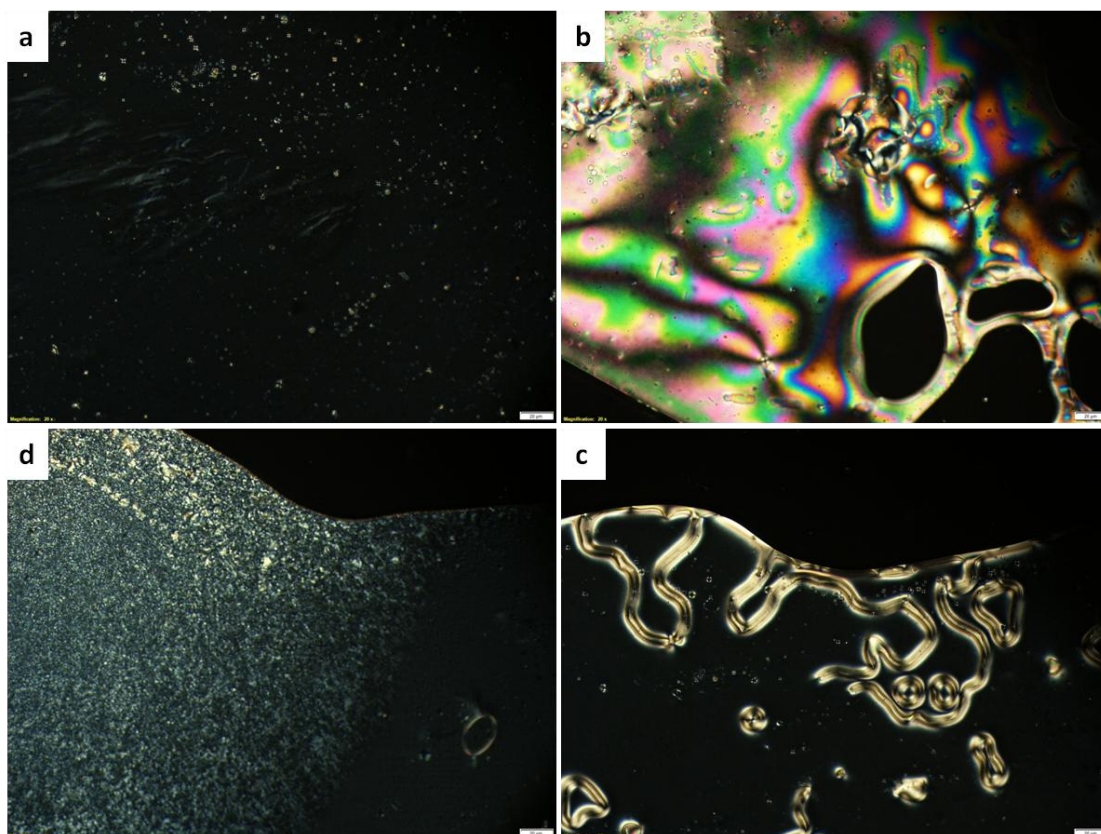
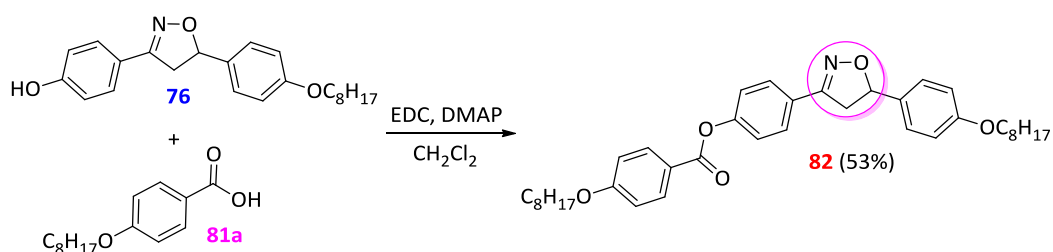


Figura 138. Textura do composto **79** no aquecimento a) transição Cr→N a 140°C b) transição N→Iso a 165°C e no resfriamento c) N a 152°C d) transição N→Cr a 127°C.

O éster final **82** derivado de isoxazolina foi preparado através da reação de esterificação entre o fenol **76** e o ácido 4-octilóxibenzóico **81a** (Esquema 29).



Esquema 29. Síntese do composto **82** derivado de isoxazolina com a porção éster na posição 3 do anel.

O composto **82** apresentou uma mesofase diferente de todas as outras já observadas neste trabalho, a textura característica da mesofase SmB foi observada logo após a transição da fase SmC que aparece em uma faixa muito curta de temperatura no resfriamento do isotrópico (Figura 139).



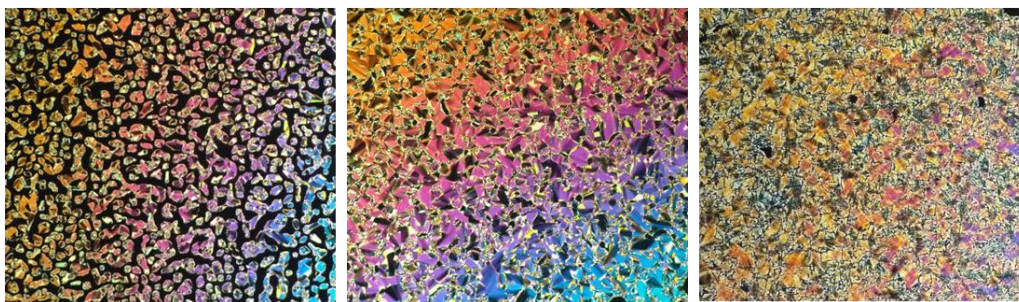


Figura 139. Texturas observadas por MOLP no resfriamento do composto **82** na transição Iso→SmC (esquerda), na mesofase SmB (centro) e no sólido cristalino paramorfo (direita).

No termograma de DSC também é observado tal comportamento, onde a transição Iso-SmC e SmC-SmB estão sobrepostas, mas pode-se observar os dois máximos no mesmo pico referentes a cada transição (Figura 140).

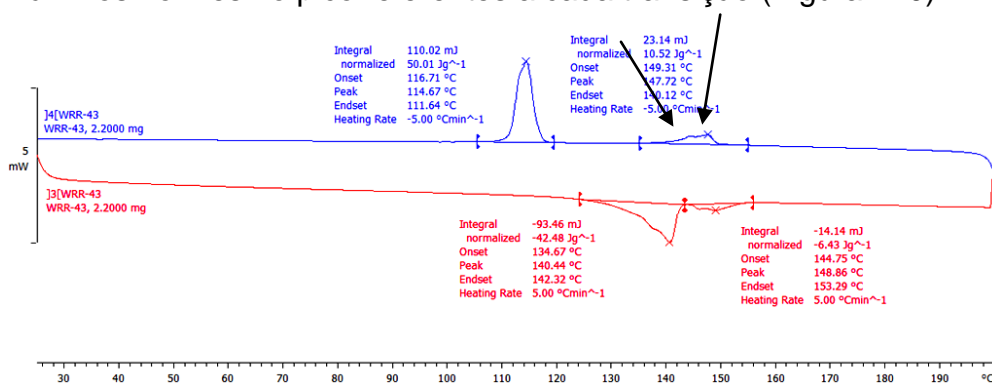


Figura 140. Termograma de DSC do composto **82**.

As mesofases SmB são características de compostos calamíticos, embora tenhamos uma estrutura curvada pela presença do anel isoxazolina central. A análise de XRD foi feita para a correta identificação da mesofase (Figura 141).

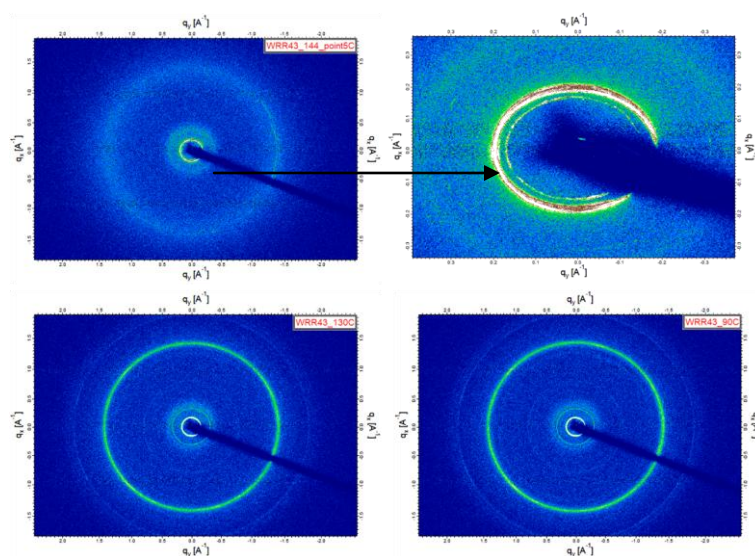


Figura 141. Padrões WAXS obtidos para o composto **82**. O destaque mostra a região SAXS a 144°C.

Os padrões de difração característicos das mesofases SmC e SmB são observados na região WAXS. Logo após o resfriamento do isotrópico se observa apenas um pico na região de baixo ângulo com um círculo difuso em alto ângulo, característico da mesofase SmC, já quando a transição para a mesofase SmB ocorre, há o aparecimento de um círculo intenso na região de alto ângulo, referente a organização das moléculas dentro das camadas esmélicas. O difratograma também evidencia a formação de uma fase ortogonal proveniente de uma inclinada pela diminuição do valor de  $q$  de  $0,194 \text{ \AA}^{-1}$  para  $0,167 \text{ \AA}^{-1}$  após a transição (Figura 142).

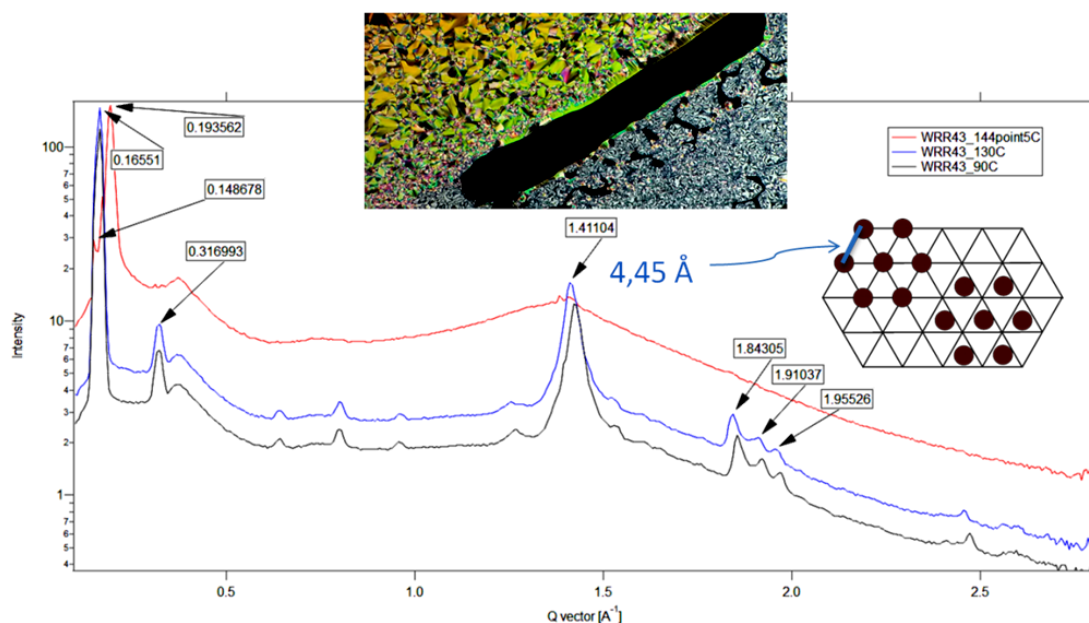
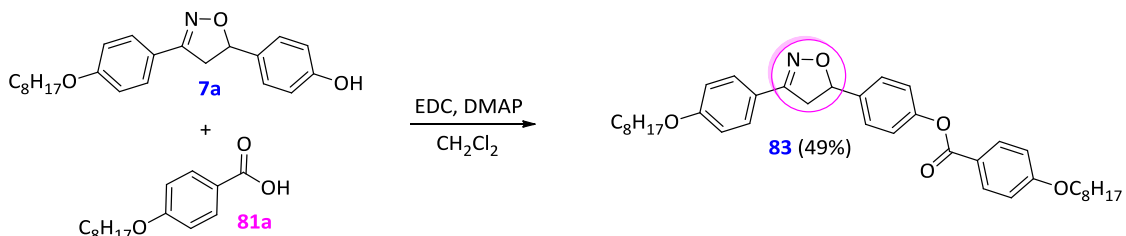


Figura 142. Difratograma do composto **82** obtido em diferentes temperaturas. A intensidade está *offset*.

A diminuição do valor de  $q$  no espaço recíproco está relacionada a um aumento no valor de  $d$  no espaço real, uma vez que tais variáveis são inversamente proporcionais por  $2\pi$ . O aumento no valor de  $d$  era esperado já que a mesofase SmB é uma fase ortogonal. Além disso, a organização dentro das camadas de forma hexagonal é evidenciada pelo pico em  $1,411 \text{ \AA}^{-1}$  referente a uma distância de  $4,45 \text{ \AA}$  proveniente do espaçamento entre as moléculas na camada esmélica. Interessantemente, o sólido apresenta uma estrutura paramórfica da mesofase SmB, evidenciada pelo padrão de difração obtido à  $90^\circ \text{C}$ .



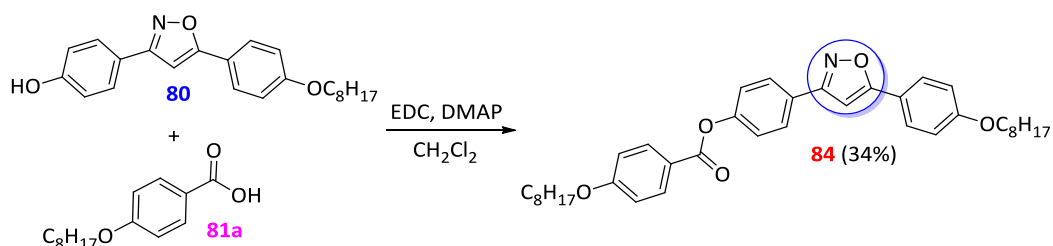
Para a avaliação da posição da porção éster no comportamento mesomórfico de moléculas assimétricas derivadas de isoxazolininas, o composto **83** foi obtido pela reação de esterificação entre o fenol **7a** preparado no capítulo 3 e o ácido **81a** (Esquema 30).



Esquema 30. Síntese do composto **83** derivado de isoxazolinina com a porção éster na posição 5 do anel.

Era esperado que a porção éster fosse suficientemente mesogênica para garantir o mesomorfismo mas, diferentemente do composto **82**, o composto **83** não apresentou mesofase, o que pode ser explicado pela diferença na conjugação eletrônica que se estende até o nitrogênio do anel isoxazolinina na molécula **82**.

Uma comparação direta desse efeito pode ser feita utilizando-se os análogos isoxazóis, uma vez que seu sistema aromático permite a conjugação eletrônica para ambos os lados do anel. Desta forma, o análogo isoxazol do composto **82** foi preparado pela reação de esterificação do fenol **80** e o mesmo ácido **81a**, levando a formação da molécula líquido-cristalina **84** (Esquema 31).



Esquema 31. Síntese do composto **84** derivado de isoxazol com a porção éster na posição 3 do anel.

Diferentemente do composto **82**, o isoxazol **84** apresentou as mesofases N e SmC, com a mudança de birrefringência com a diminuição de temperatura na fase N (Figura 143).

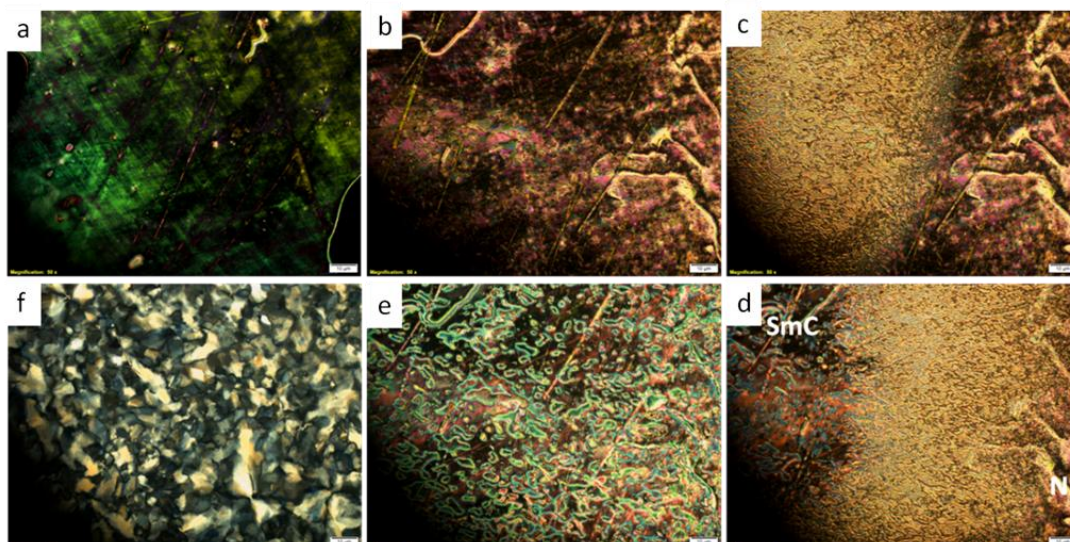


Figura 143. Texturas do composto **84** observadas por MOLP no resfriamento entre lâminas de vidro. a) Mesofase nemática logo após o resfriamento do isotrópico, b) N em mais baixa temperatura, c) Início da transição N→SmC, d) Transição N→SmC, e) mesofase SmC e f) sólido cristalino.

O comportamento mesogênico já era esperado para o isoxazol **84**, uma vez que seu análogo isoxazolina **82** havia apresentado mesofase. A característica da transição N-SmC é diferente quando observada em uma cela com alinhamento planar (Figura 144).

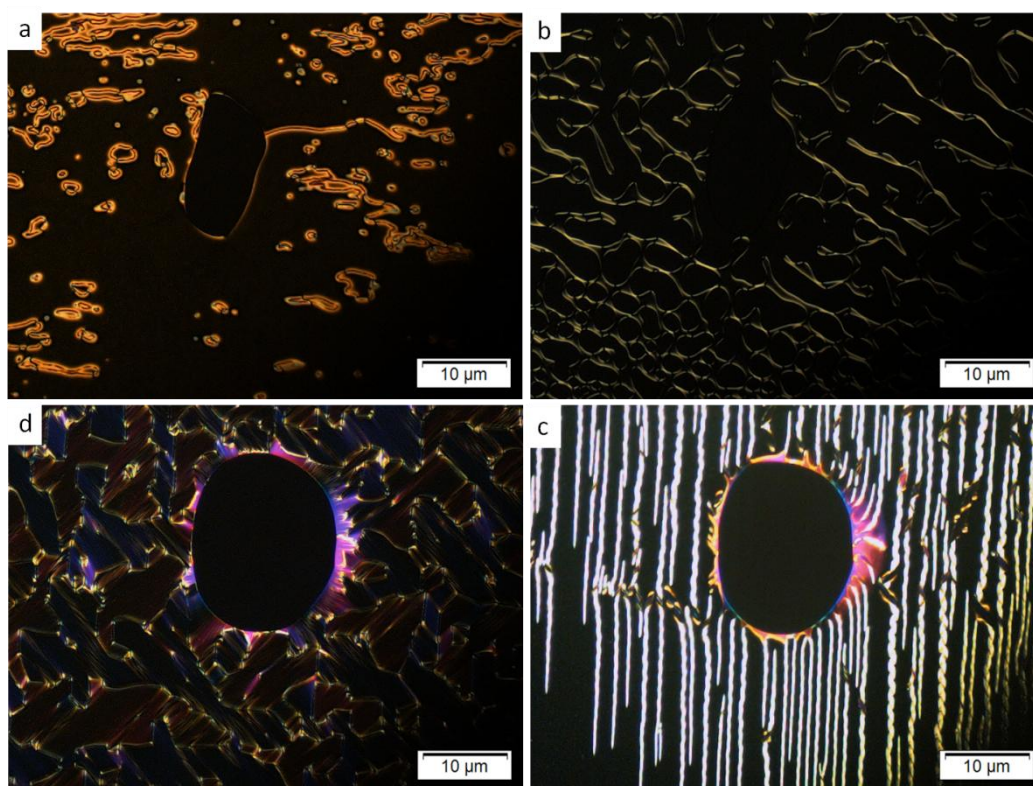
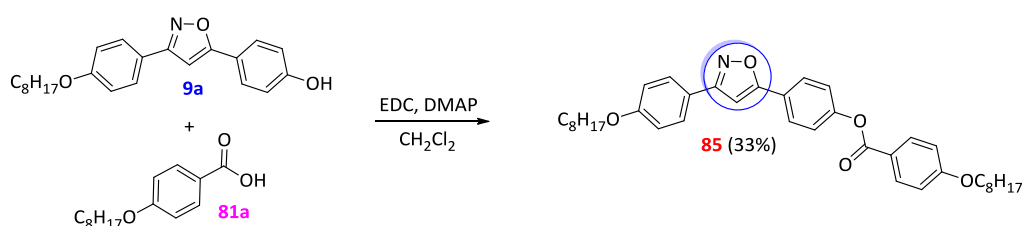


Figura 144. Texturas do composto **84** observadas em uma cela de 3  $\mu\text{m}$  de gap e alinhamento planar. a) Mesofase N no aquecimento, b) transição N→Iso no aquecimento, c) Transição N→SmC e d) SmC no resfriamento.



A textura completamente escura da mesofase N e a transição para a mesofase SmC que ocorre com o crescimento de filamentos helicoidais perpendiculares a direção de alinhamento da cela, que se transformam na mesofase SmC com aparência de domínios perpendiculares entre si, chama atenção para esse composto. O mesmo efeito foi observado para o diéster derivado de isoxazol e será melhor discutido no capítulo 6.

A fim de avaliar tal efeito na mudança de posição da porção éster, o fenol derivado de isoxazol **9a** também preparado no capítulo 3 foi utilizado na reação de esterificação com o ácido **81a** levando à formação do composto líquido-cristalino **85** (Esquema 32).



Esquema 32. Síntese do composto **85** derivado de isoxazol com a porção éster na posição 5 do anel.

O composto **85** apresentou propriedades mesomórficas semelhantes às aquelas observadas para o composto análogo **84** (Figura 145).

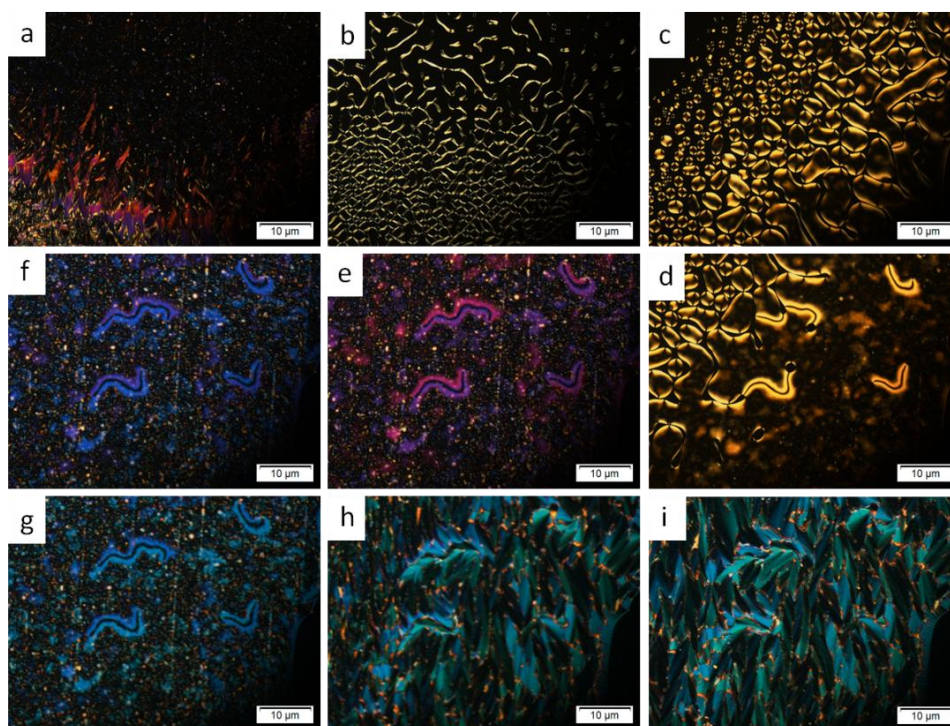


Figura 145. Texturas observadas para o LC **85** em uma cela de 3 µm de gap e alinhamento planar. No aquecimento a) transição SmC→N e b) Transição N→Iso. No resfriamento c-d) Transição Iso→N, e-g) mesofase N com mudança de birrefringência na diminuição da temperatura, h) Transição N→SmC e i) mesofase SmC.

Embora os dois ésteres derivados de isoxazol apresentem as mesmas mesofases e semelhantes temperaturas de transição (Tabela 7), não se observou a mesma peculiaridade na transição N→SmC do composto **85** no resfriamento quando observado em uma cela de alinhamento planar (Figura 145h).

Tabela 7. Temperaturas de transição (°C) no resfriamento dos ésteres **84** e **85**.

Entrada	Cr	SmC	N	I			
84	•	87,7	•	180,0	•	247,1	•
85	•	89,6	•	190,1	•	239,4	•

Ainda podemos observar que a mesofase nemática do composto **84** tem 20°C a mais de existência do que a do composto **85**, característica que pode estar relacionada com a porção éster na posição 3 do anel, lembrando que tal efeito resultou em aparecimento ou não de mesofase para os análogos isoxazolínicos.

Neste capítulo pode se observar a grande influência dos heterociclos como núcleos centrais em cristais líquidos termotrópicos na sua estabilidade. No primeiro grande grupo foi constatada a grande estabilidade das mesofases apresentadas pelas moléculas híbridas isoxazol-cinamatos, embora os compostos em si não sejam estáveis acima de altas temperaturas, além das reações de cicloadição para a formação de ciclobutanos líquido-cristalinos, a qual deverá ser investigada como perspectiva deste trabalho.

Embora não se tenha observado mesofases características de compostos banana, a axialidade dos sistemas deve ser melhor investigada para a atribuição adequada das mesofases nemáticas exibidas pelos derivados de isoxazol, uma vez que uma delas apresentou certa peculiaridade na transição Nemático-SmC, que também pode estar simplesmente relacionada com alguma transição mediada por defeitos da cela, como a interação com a própria poliimida utilizada na sua preparação.

Além disso, a posição da porção éster nos derivados isoxazolínicos se mostrou crucial no surgimento de mesofase. Em contrapartida, os derivados isoxazólicos apresentaram comportamentos semelhantes, diferenciando-se apenas pela maior estabilidade da mesofase quando a porção éster se encontra na posição 3 do anel.

6

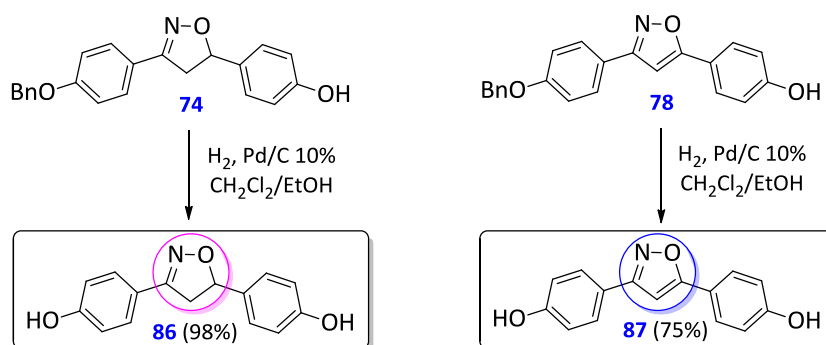
**3,5-DIARILISOXAZÓIS E 3,5-DIARILISOXAZOLINAS  
SIMÉTRICOS: GRUPO 2B**

## CAPÍTULO 6. 3,5-DIARILISOXAZÓIS E 3,5-DIARILISOXAZOLINAS SIMÉTRICOS: GRUPO 2B

Na literatura são encontrados muitos estudos experimentais e teóricos sobre ésteres simétricos derivados de oxadiazóis 2,5-disubstituídos, os quais são os heterociclos mais intensamente estudados na síntese cristais líquidos banana com mesofases polares.<sup>21,103,104</sup> Isso porque o ângulo da ligação exocíclica deste heterociclo fica em torno de 134°. Tal curvatura é essencial para a apresentação de propriedades polares na estrutura macroscópica. Neste sentido, foi planejada a síntese de análogos isoxazóis e isoxazolinas para o confronto de dados, uma vez que estes últimos tem sido pouco estudados na formação de mesofases polares.

### 6.1 Grupo 2B1 - Ésteres Simétricos Derivados de Isoxazol e Isoxazolina

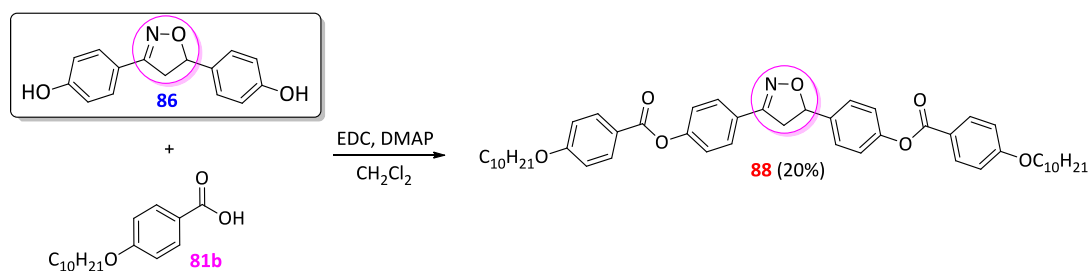
No Esquema 33 está representada a rota sintética utilizada para a síntese dos difenóis, os quais foram preparados através dos fenóis **74** e **78** previamente obtidos no grupo das moléculas assimétricas.



Esquema 33. Reação de hidrogenólise para a síntese dos difenóis derivados de isoxazolina (**86**) e isoxazol (**87**).

Os difenóis foram obtidos em bons rendimentos, embora após a filtração sobre celite e evaporação do solvente restou um sólido envolvido por um óleo viscoso, levando a um rendimento maior que 100%. A massa elevada obtida de "produto" foi atribuída à resíduos de hidrocarbonetos provenientes de impurezas que foram introduzidas no meio reacional por problemas experimentais. Mesmo assim, o material envolvido com óleo viscoso foi apenas lavado com hexano e utilizado na reação de esterificação com o ácido **81b** após este procedimento, levando a formação do composto **88** (Esquema 34).



Esquema 34. Síntese do diéster derivado de isoxazolina **88**.

A isoxazolina **88** apresentou mesofases nemática e SmC, que quando observadas em uma cela de 3  $\mu\text{m}$  gap apresentam as texturas da Figura 146.

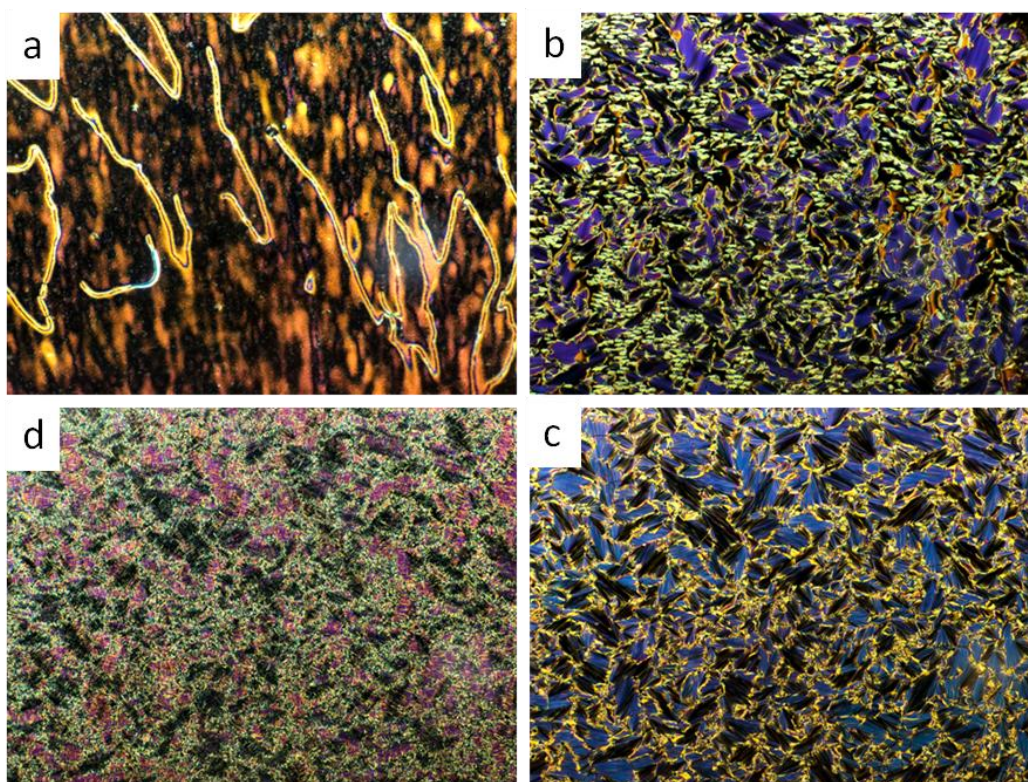


Figura 146. Texturas observadas por MOLP no resfriamento para o composto **88** em lâmina de vidro. a) Fase nemática, b) transição N→SmC c) SmC e d) Cristal.

É interessante notar que a textura na transição da mesofase nemática para a fase esméctica ocorre com aparecimento de pequenos domínios esmécticos, que se desenvolvem para a textura *broken fan-shaped* característica da mesofase SmC. Os pequenos domínios seriam explicados pela existência prévia de uma mesofase nemática cibotática ( $N_{\text{cyb}}$ ), que significa uma mesofase nemática em que pequenas regiões apresentam arranjo do tipo SmC ou SmA. Esse comportamento é bem conhecido para derivados de moléculas banana, onde simulações das fases nemática de compostos curvos predizem a formação de *clusters* do tipo emético nessas fases, onde a sua correta identificação é feita por XRD.<sup>96,135,136</sup>

Embora a fase nemática de moléculas banana seja caracterizada pela formação de *clusters* esméticos, tal comportamento deve ser observado ao longo de toda a mesofase nemática, não apenas num estado pré-transicional, como no caso do composto **88**. Mesmo assim, não se pode descartar tal possibilidade, considerando uma possível estrutura biaxial da molécula, que muitas vezes é levada como requisito para observação dos domínios cibotáticos.

Existe uma grande discussão sobre a formação de mesofases nemáticas biaxiais, muitas das justificativas para a confirmação da estrutura biaxial se dão pela aparente divisão do pico na região de baixo ângulo. Porém, essa observação apenas confirma o aparecimento da fase  $N_{cyb}$ , que não é uma característica de um meio biaxial, mas sim das mesofases nemáticas de compostos banana (Figura 147).

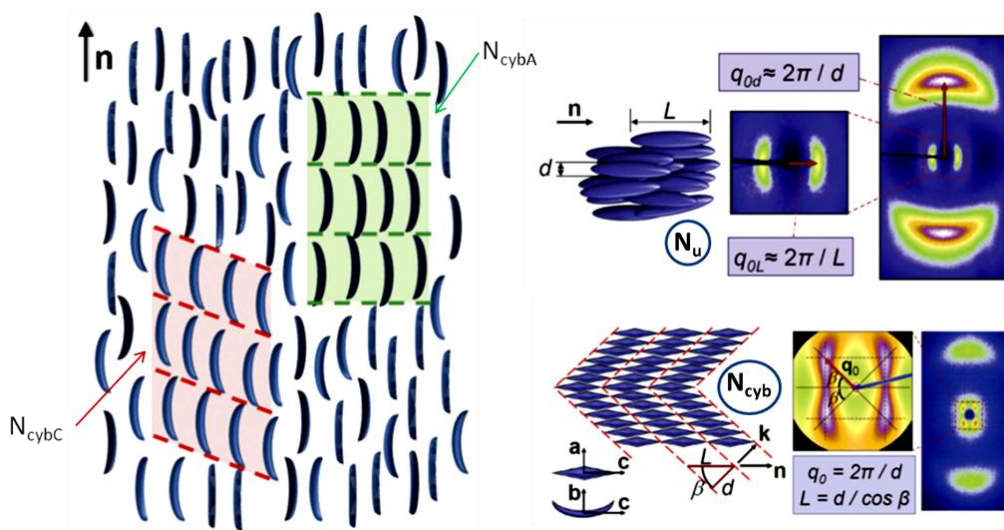


Figura 147. Representação da estrutura nématica de moléculas banana com *clusters* cibotáticos esméticos. Destaque para os padrões SAXS no caso uniaxial ( $N_u$ ) e no arranjo cibotático ( $N_{cyb}$ ).<sup>136</sup> Reproduzida com permissão da ref. 136.

A justificativa do modelo não ser completamente aceito para explicação da biaxialidade se deve ao fato de ser necessária a observação da separação dos picos também na região de alto ângulo, o que frequentemente não é destacado na literatura. Além disso, é reconhecido que a biaxialidade existe apenas localmente onde há a formação dos *clusters*. A relação entre a biaxialidade nemática e o padrão WAXS deve existir, uma vez que as distâncias entre as moléculas na fase biaxial devem ser diferentes, gerando assim dois máximos em ângulos altos (Figura 148).

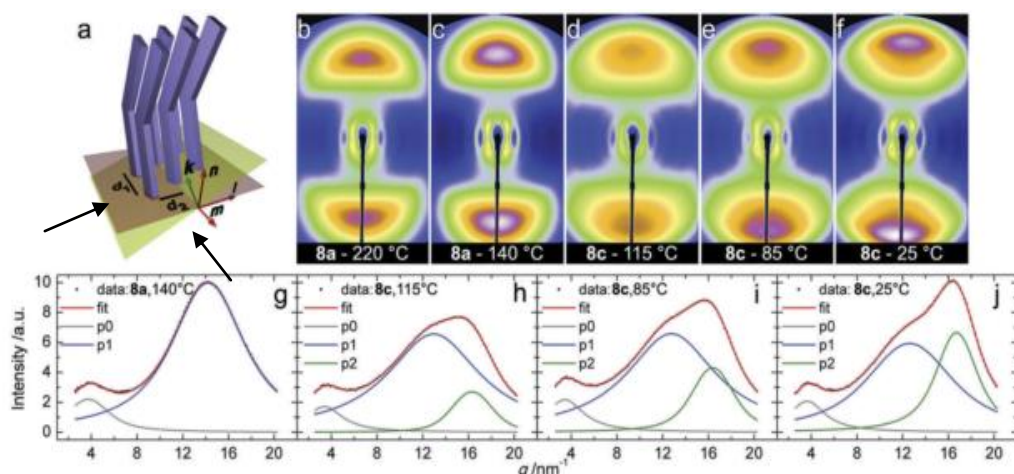
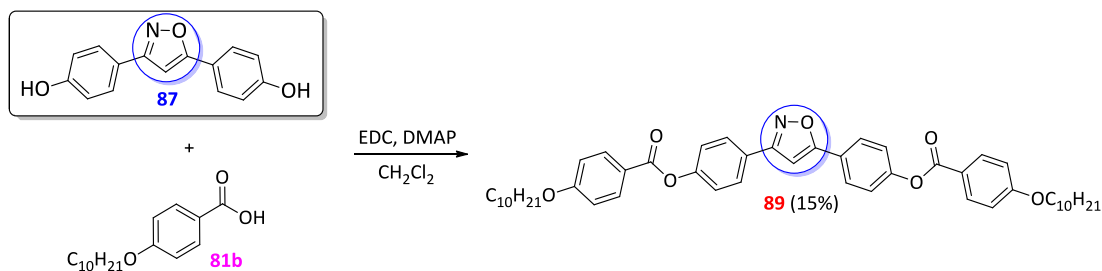


Figura 148. Diferenças de XRD para um meio uniaxial com clusters cibotáticos e um biaxial. a) Esquemática da organização das moléculas em um meio biaxial,  $d_1$  e  $d_2$  não devem ser idêntico. b-c) Padrão de difração de um meio uniaxial com clusters cibotáticos. d-f) Padrão de difração para um meio biaxial. g) Difratoograma do padrão em c mostrando a observação de um único pico em WAXS. h-j) Difratoograma dos padrões em d-f mostrando a deconvolução do pico em WAXS em 2 distintos, referentes a  $d_1$  e  $d_2$  do meio biaxial. Reproduzida com permissão da ref. 136.

Dessa maneira, podemos apenas assinalar que as mesofases apresentadas pela isoxazolina **88** são nemática e esmética C, dada a falta de dados para uma atribuição inequívoca de qualquer outra derivação das mesmas.

As propriedades do análogo isoxazol **89**, preparado pela esterificação do difenol **87** com o ácido **81b** (Esquema 35), também foi investigada.



Esquema 35. Síntese do diéster derivado de isoxazol **89**.

Assim como a isoxazolina **88**, o análogo isoxazol **89** também apresentou as mesofases nemática e esmética C. No entanto, as temperaturas do último são muito mais elevadas, não sendo possível a visualização da transição para o isotrópico antes de 300 °C (Tabela 8).

Tabela 8. Temperaturas de transição (°C) no resfriamento dos diésteres **88** e **89**.

Entrada	Cr	SmC	N	I
<b>88</b>	• 121	• 181	• 186	•
<b>89</b>	• 148	• 247	• >300	•



Também é possível observar a estabilidade da fase nemática no caso do isoxazol. Enquanto o composto **88** apresenta apenas 5 °C de mesofase nemática, seu análogo **89** mostra uma estabilidade acima de 50 °C, revelando novamente a influência do anel aromático na estrutura para estabilização de mesofases.

Outra questão importante é o comportamento do material quando ensanduichado em uma cela de alinhamento homogêneo com *rubbing* anti-paralelo (Figura 149).

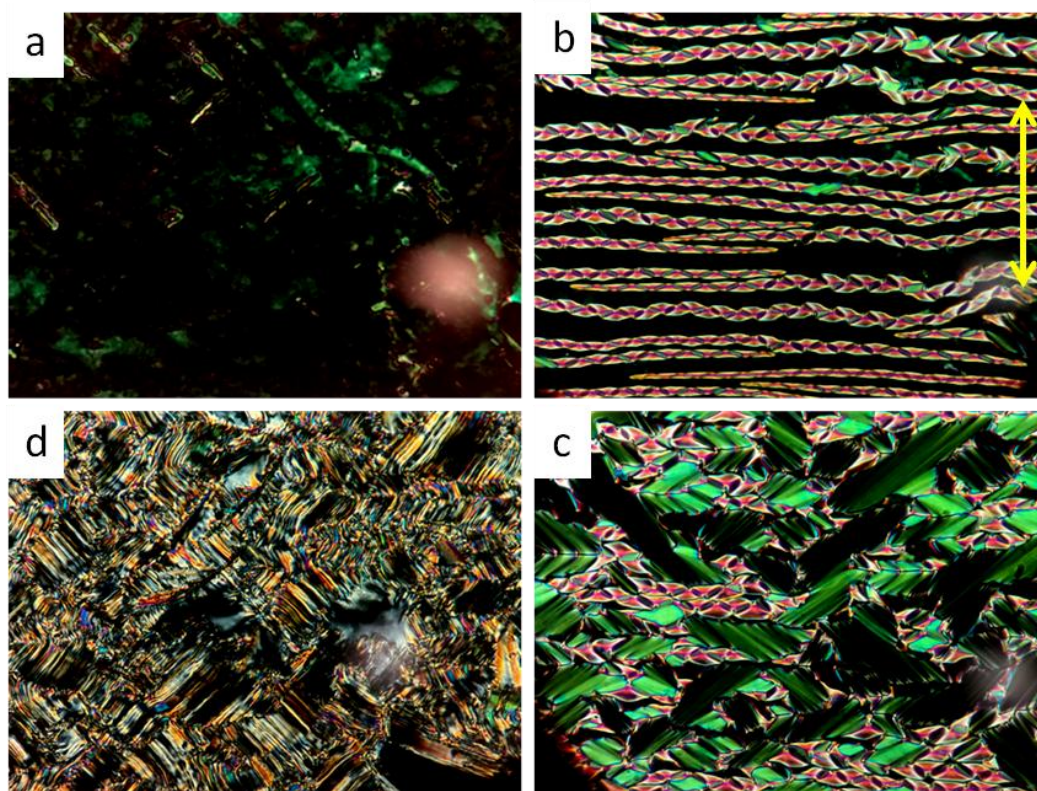


Figura 149. Texturas observadas por MOLP no resfriamento para o composto **89** em uma cela de 3  $\mu\text{m}$  de espessura. a) Fase nemática (suposição de uma BP), b) transição N-SmC c) SmC e d) Cristal. A seta em amarelo indica a direção do *rubbing* da cela.

Várias características interessantes podem ser destacadas. Primeiro, a textura bastante escura da mesofase nemática, que não é esperada quando observada em uma cela de alinhamento planar. Segundo, a transição para a fase SmC ocorre com o crescimento de estruturas helicoidais perpendiculares à direção do *rubbing*. Terceiro, os domínios helicoidais coalescem para dar a textura focal cônica não usual dessa mesofase esmética.

Outra observação intrigante é a diferença de textura quando a amostra é rotacionada em 45° com relação aos polarizadores, exibindo uma coloração completamente azul tanto na mesofase SmC quanto na fase N (Figura 150).

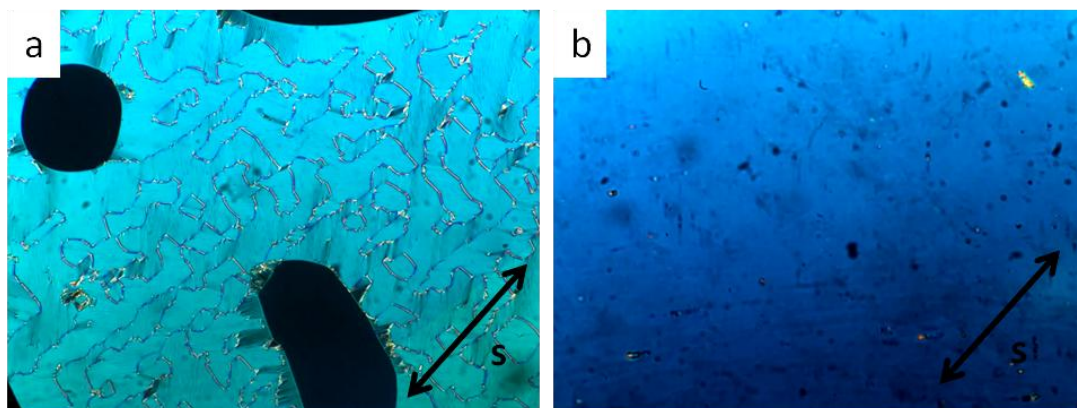


Figura 150. Texturas observadas no aquecimento da amostra **89**. a) na mesofase SmC e b) na mesofase N. A seta indica a posição da amostra com relação aos polarizadores (neste caso é a mesma direção do *rubbing*).

Tal observação levantou a discussão sobre a possibilidade de formação de uma estrutura colestérica, que é presente apenas em compostos nemático quirais. A estrutura helicoidal seria responsável pela observação da textura negra uma vez que a condição de contorno faz com que as moléculas das duas extremidades estejam alinhadas na mesma direção. Dessa forma, a estrutura helicoidal formada permitiria a transmissão da luz ao longo da hélice que ao passar pela última molécula da superfície sairia com a mesma polarização, não cruzando o analisador pelo seu arranjo em  $90^\circ$  com relação ao polarizador. Dessa forma, o crescimento do filamento na transição poderia estar relacionado à uma estrutura do tipo TGB,<sup>137</sup> que é frequentemente observada apenas na transição N\*-Sm\* conforme esquematizado na Figura 151.

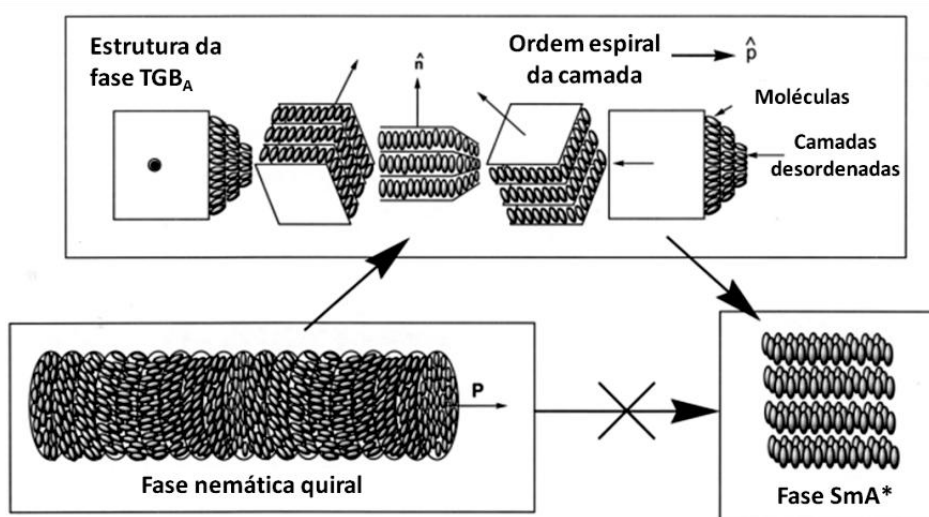


Figura 151. Transição de uma fase nemática quiral para uma esméctica quiral não ocorre diretamente. Uma estrutura frustrada *twist graind boundary* (TGB) é observada pela competição entre torção e ordenamento em camadas.<sup>138</sup> Reproduzida com permissão da ref. 138.

Da mesma forma, a coloração azul quando a amostra está a 45° seria resultado do passo da hélice da ordem de grandeza da luz visível. Adicionalmente, observou-se uma mudança de cor com o aumento ou diminuição de temperatura, característica dos cristais líquidos colestéricos (lembrando que sua primeira aplicação foi como sensor de temperatura pela mudança de cor). A coloração transicional seria explicada pela variação do passo da hélice com a alteração da temperatura.

Essas considerações são bastante intrigantes, uma vez que estaria sendo apresentado o primeiro cristal líquido aquiral a formar fases colestéricas (embora já tenhamos visto a formação de mesofases quirais a partir de moléculas aquirais datadas de 1996). Outra possibilidade poderia ser um efeito pré-transicional mediado por defeitos impostos pela orientação da cela, embora tal explicação seja muito vaga e subjetiva.

Outra discussão levantada e que engloba um tópico bastante recente e relevante, é a formação das estruturas nemáticas *twist-bend* ( $N_{TB}$ ), um estado nemático fundamental de algumas moléculas aquirais compostas por moléculas curvadas.<sup>139–143</sup> Essa fase foi predita teoricamente por Meyer há mais de 40 anos atrás e discutida por Dozov em 2001.<sup>144</sup> Em geral essa fase é encontrada em compostos bimesogênicos com espaçadores ímpares, o que força uma conformação curvada no centro da molécula (Figura 152).

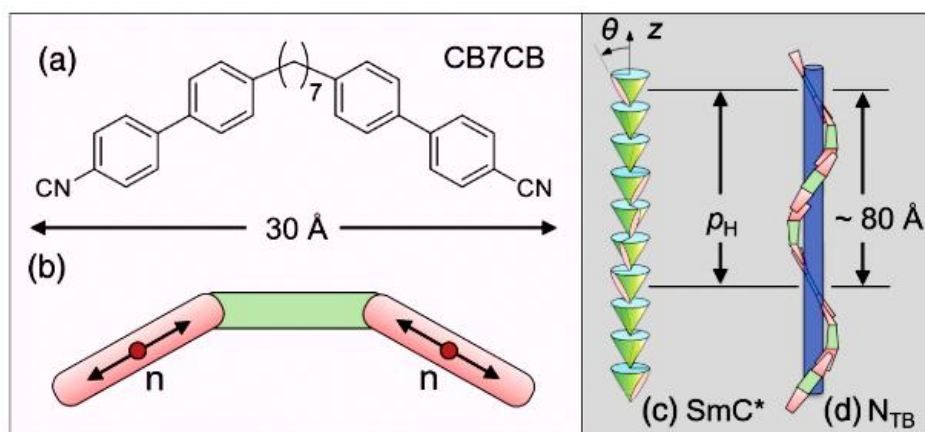


Figura 152. a) Bimesógeno CB7CB que apresenta a fase  $N_{TB}$ . b) representação genérica dos bimesógenos. c) Analogia da simetria da fase  $N_{TB}$  com a fase  $SmC^*$ .<sup>145</sup> Reproduzida com permissão da ref. 145.

Considerando a quebra de simetria na mesofase  $N_{TB}$ , também é esperada resposta ao campo elétrico, a qual não foi realizada para o conjunto de moléculas do capítulo.



Para fases que exibem uma estrutura torcida como uma massa parafuso, existe a possibilidade de que quando elas empacotarem seja induzida uma segunda torção. Se pegarmos dois parafusos e aproximarmos eles de forma que eles se intercalem, os eixos longos dos mesmos se torcerão um com relação ao outro. Quanto mais apertado o passo da hélice do parafuso genérico, maior o passo da hélice da induzida (Figura 153).<sup>146</sup>

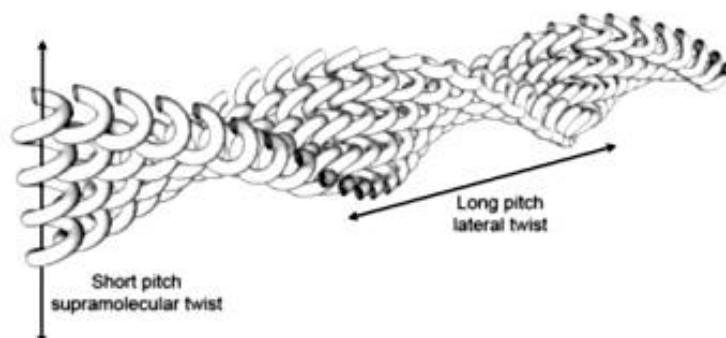


Figura 153. Torção induzida pelo empacotamento interdigitado das hélices da  $N_{TB}$ . A segunda torção é espacialmente perpendicular à primeira torção molecular.<sup>146</sup> Reproduzida com permissão da ref. 146.

Se esse for o caso do composto **89**, um passo de hélice longo, da ordem de 10 nm poderá ser enxergado por FFTEM. Dessa forma, a segunda torção seria a estrutura helicoidal observada por MOLP na transição da mesofase nemática para a esmética. Além disso, o padrão de XRD também deve ser analisado, uma vez que o espalhamento da fase  $N_{TB}$  se assemelha ao espalhamento isotrópico.

O mesmo padrão foi obtido com o isoxazol **84**, que tem como semelhança a porção éster na posição 3 do anel. O efeito da conjugação estendida até o nitrogênio do anel parece ter grande influência, uma vez que o composto **85** não apresentou tal comportamento, onde sua estrutura se assemelha com o isoxazol **89** pela porção éster na posição 5 do anel. A posição do éster também influenciou as isoxazolininas, enquanto a que continha o éster na posição 3 do anel apresentou mesofase, a que continha-o na posição 5 não revelou qualquer mesomorfismo.

Interessantemente foi encontrado na literatura apenas um trabalho que relata a mesma observação na transição N-SmC em uma cela de alinhamento planar.<sup>147</sup> O autor não faz uma discussão aprofundada baseado na textura, uma vez que é encontrada para tal fase nemática um padrão de XRD de fases  $N_{cyb}$ .

De qualquer forma, as mesofases apresentadas pelo diéster derivado de isoxazol **89** são diferentes das clássicas observadas. Dessa forma, podemos considerar o ângulo de ligação exocíclica do anel, assim como nos oxadiazóis, como suficiente para gerar deformações de curvatura e levar a mesofases como  $N_{cyb}$  ou até mesmo  $N_{TB}$ .

As principais diferenças entre os dois heterociclos são um ângulo de ligação exocíclica maior e momento de dipolo menor do que no caso do oxadiazol (Figura 154).

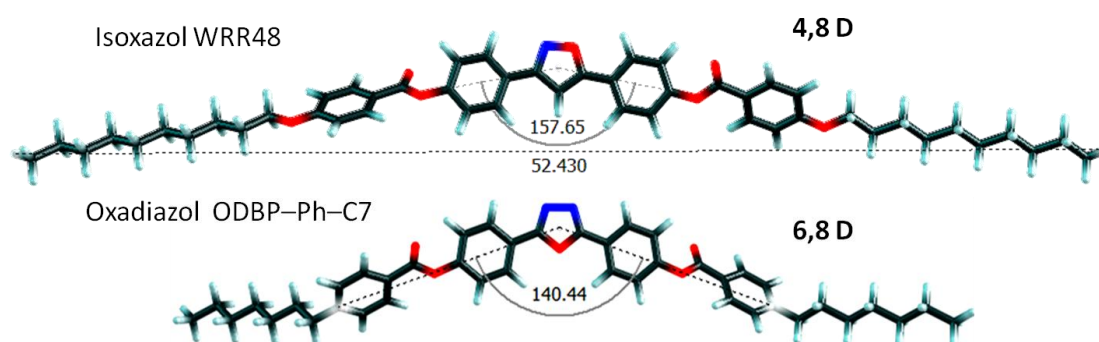


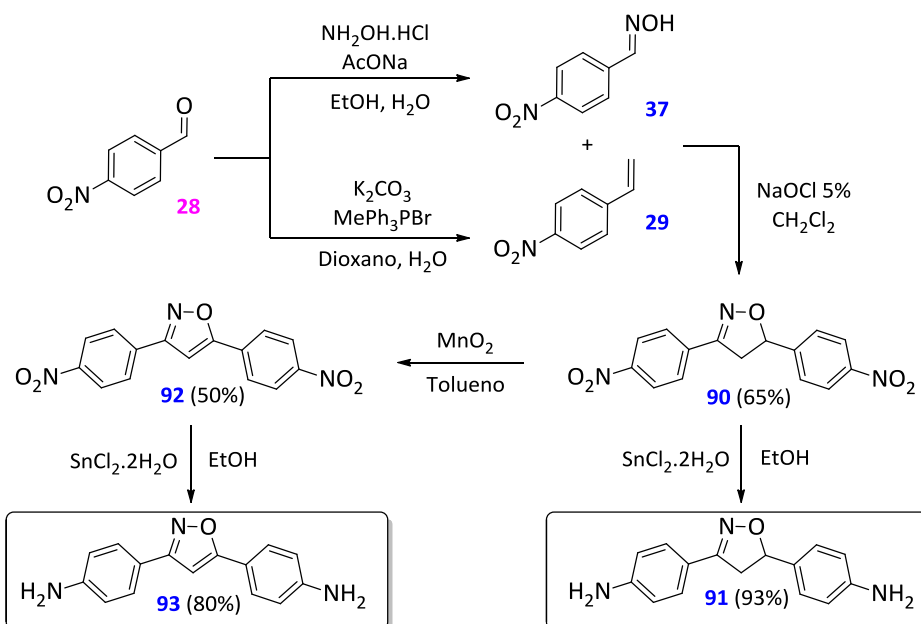
Figura 154. Otimização geométrica do isoxazol **89** e do oxadiazol ODBP-Ph-C7 da literatura, utilizando o programa Gaussian 16, funcional B3LYP e função de base 6-31G(d).

A otimização geométrica foi feita para os dois compostos utilizando-se o mesmo método, uma vez que o momento de dipolo descrito na literatura para o mesmo oxadiazol é de 4 Debye.<sup>148</sup>

Assim como o oxadiazol se destaca em termos de exibição de propriedades semelhantes a compostos banana<sup>53,100,103,149–151</sup>, acreditamos que a partir desta tese a investigação do anel isoxazol poderá se tornar cada vez mais significativa na área de cristais líquidos de núcleo curvo.

## 6.2 Grupo 2B2 - Iminas Simétricas Derivadas de Isoxazol e Isoxazolina

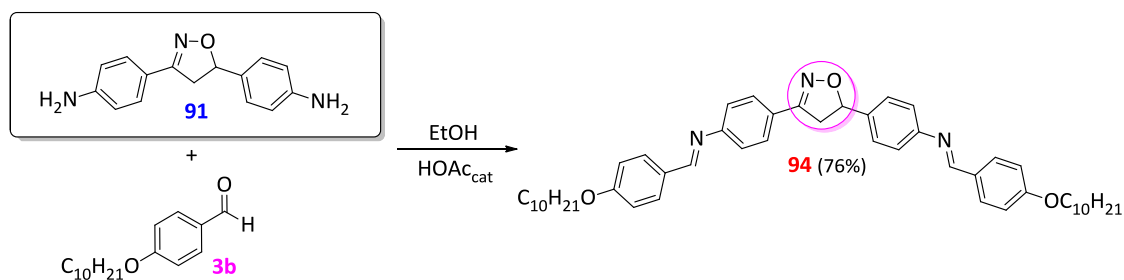
A preparação das bases de Schiff líquido-cristalinas inicia a partir do 4-nitrobenzaldeído (**28**) pela preparação do alceno **29** e a oxima **37** (já descritas no capítulo 4), precursores da isoxazolina com grupos nitro **90**, que é posteriormente reduzida a amina primária **91**. O composto **93** é também preparado a partir da redução do isoxazol **92** obtido da oxidação da isoxazolina **90** (Esquema 36).



Esquema 36. Rota sintética geral para a obtenção das diaminas derivadas de isoxazol **93** e isoxazolina **92**.

As reações de síntese do alceno foram repetidas inúmeras vezes devido aos baixos rendimentos, assim como as reações de oxidação da isoxazolina, que devido a baixa solubilidade leva a baixos rendimentos também.

A reação de adição de amina foi então feita com a diamina derivada de isoxazolina **91** ao 4-decilo-xibenzaldeído (**3b**), levando a formação da diimina **94** (Esquema 37).



Esquema 37. Síntese da diimina derivada de isoxazolina **94**.

A diimina **94** apresentou a mesofase SmC em uma ampla faixa de temperatura ( $\sim 70^\circ\text{C}$ ). Seu padrão de XRD revela a organização em camadas esmécticas à  $150^\circ\text{C}$  (Figura 155).

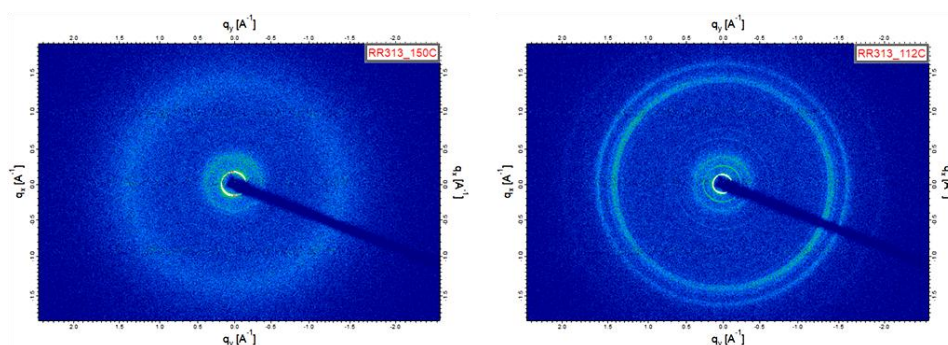


Figura 155. Padrão WAXS obtido para o composto **94** na mesofase (esquerda) e na fase cristalina (direita).

Embora a textura observada abaixo da fase SmC seja semelhante à um cristal, o padrão de XRD à 120°C se assemelha mais a uma fase esmética de alta ordem (Figura 156).

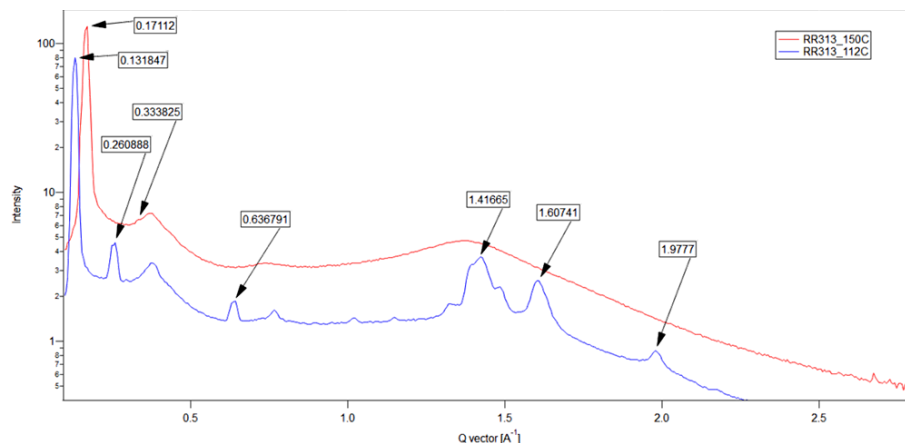


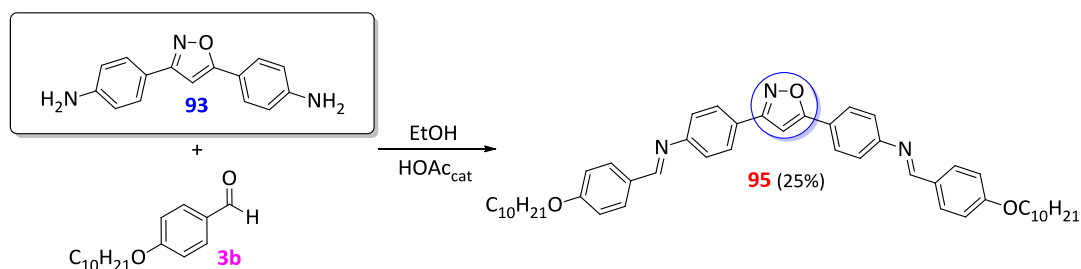
Figura 156. Difratoograma do composto **94** na mesofase (vermelho) e na fase cristalina (azul).

Além disso é possível notar no difratograma a diminuição do valor de  $q$  após a transição SmC-CrX, o que significa um aumento no tamanho da camada.

Diferentemente do composto diéster análogo **88**, a diimina **94** não apresentou a mesofase nemática. Além disso, a textura da fase esmética C observada é bastante peculiar quando observada seu crescimento no resfriamento do isotrópico.

Houve a tentativa de preenchimento da cela alinhada com o material, para avaliação da sua resposta eletroóptica. Porém a sua elevada temperatura de fusão causou a degradação do material, uma vez que a viscosidade do material é elevada, necessitando de um maior período em contato com a chapa de aquecimento para o preenchimento da cela por capilaridade. Dessa forma não foi possível obter dados sobre a resposta eletroóptica mesofase SmC composta do núcleo isoxazolina, a qual se imaginava ser bastante promissora.

O análogo isoxazol foi preparado pela mesma reação de adição, utilizando-se a diamina **93** e o aldeído **3b** (Esquema 38).



Esquema 38. Síntese da diimina derivada de isoxazol **95**.

A dificuldade na reação de oxidação levou à tentativa de síntese do composto final sem a confirmação exata da formação do isoxazol, uma vez que a insolubilidade do produto não permitiu a análise de RMN nos solventes deuterados disponíveis. A redução do grupo nitro do composto **92** que leva à amina **93** foi feita considerando que houve a conversão da isoxazolina em isoxazol. Da mesma forma, o isoxazol derivado de amina **93** foi utilizado na reação de adição na sua forma bruta, também pelo espectro caótico obtido após sua extração. Após todas as reações foi verificada a conversão em todas as etapas pelo espectro característico do composto **95**.

O espectro de RMN de  $^1\text{H}$  evidencia a formação do produto **95**, com destaque para os hidrogênios imínicos que aparecem em diferentes deslocamentos químicos pela não simetria da molécula.

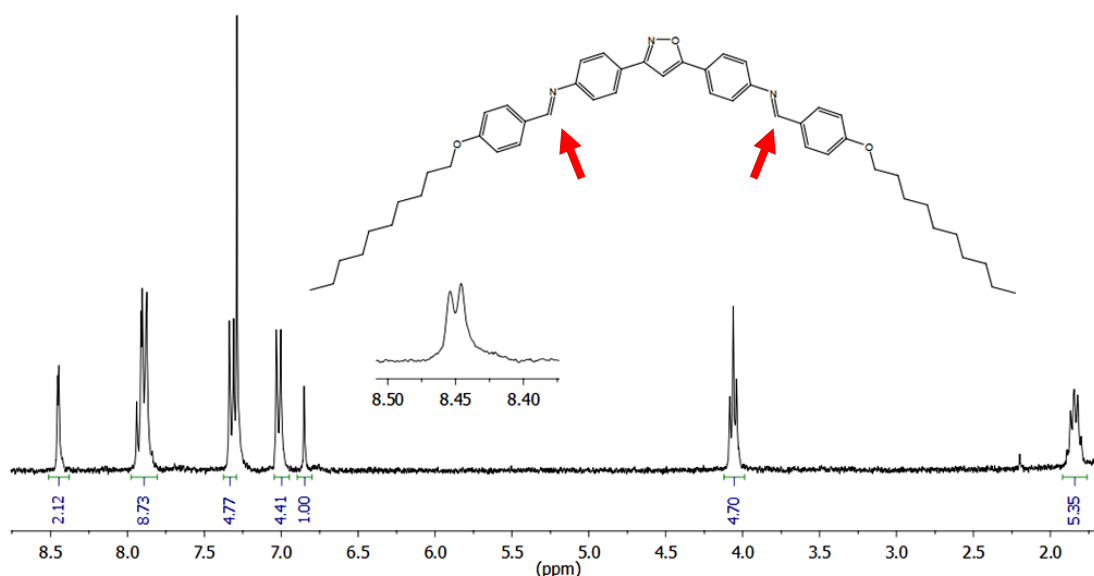


Figura 157. Ampliação de uma região do espectro de RMN de  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz) do composto **95**.

O composto **95** também apresentou a mesofase SmC à altas temperaturas, com uma faixa de existência maior que 125 °C (Tabela 9), seguindo o mesmo padrão de estabilização da mesofase observado nos composto diésteres derivados de isoxazol e isoxazolina. Além disso, também não foi possível observar a transição da mesofase SmC para o isotrópico. Assim como a isoxazolina **94** e diferentemente do isoxazol **89**, a diimina **95** não apresentou mesofase nemática.

Tabela 9. Temperaturas de transição (°C) no resfriamento das bases de schiff **94** e **95**.

Entrada	Cr	SmC	I
<b>94</b>	•	143	•
<b>95</b>	•	150	•

As texturas observadas para os compostos **94** e **95** são apresentadas na Figura 158, ambas na sua fase SmC no resfriamento da amostra.

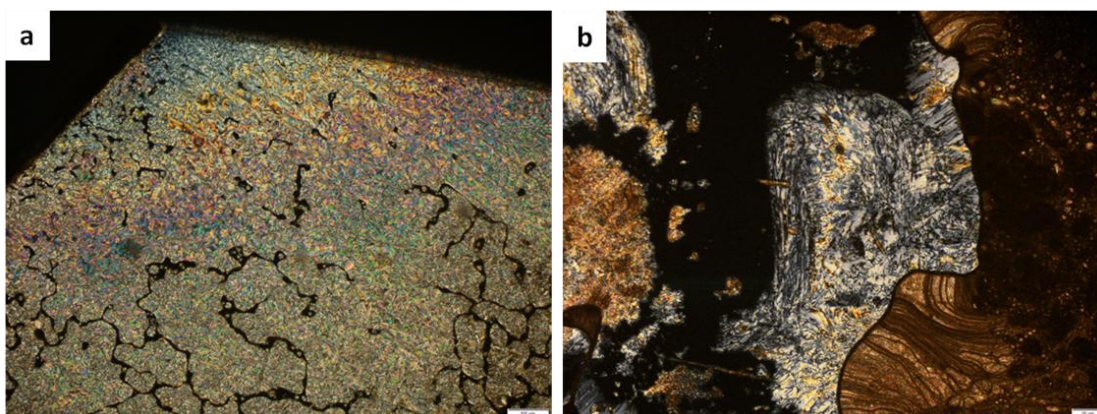


Figura 158. Texturas dos compostos a) **94** e b) **95** na mesofase esméctica.

Embora se tenha observado faixas de temperatura semelhantes para os compostos diéster e diimina, tanto para os isoxazóis quanto para as isoxazolinas, a formação da fase nemática é extremamente dependente do grupo conector das posições 1,3 do benzeno, onde o seu aparecimento não foi observado quando se tem grupos imina nessas posições.

Além disso, os ésteres são mais estáveis que as iminas, onde foi possível fazer a inserção da amostra na cela alinhada com consecutivas análises de aquecimento em altas temperaturas, não degradando as amostras como no caso das diiminas. Em se tratando de estabilidade, as iminas também perdem em solução, onde são facilmente hidrolisadas na presença de quantidades catalíticas de ácido, o que não ocorre com os ésteres.



Neste capítulo foi investigada o uso dos heterociclos isoxazol e isoxazolina mimetizando os compostos oxadiazóis reportados na literatura. Os dados obtidos para essas moléculas são bastante promissores, uma vez que vários fenômenos inesperados foram observados. A falta do alinhamento nas análises de XRD dificulta uma análise inequívoca da organização das moléculas em todas as fases, além das análises complementares que não puderam ser concluídas até o momento.

De qualquer forma, através das análises de FFTEM e voltagem triangular, que serão posteriormente realizadas, poderá se identificar corretamente a estrutura e topologia molecular, podendo validar os modelos propostos e assim entender melhor os fenômenos envolvidos na formação de mesofases compostas por isoxazol e isoxazolina como núcleo central de cristais líquidos curvos.

## CONCLUSÕES

Esta tese reportou de forma sistemática o impacto dos heterociclos isoxazol e isoxazolina nas estruturas de cristais líquidos banana clássicos, onde os principais grupos conectores utilizados foram grupos ésteres e iminas. A influência dessas estruturas é nitidamente observada em todos os 10 grupos de moléculas sintetizados, totalizando mais de 40 novos compostos na forma de banana, alguns exibindo características até então não reportadas na literatura.

A síntese foi concluída com sucesso, com algumas análises complementares que serão efetuadas para a devida publicação em artigos. As reações de oximação, cicloadição [3+2] 1,3-dipolar e oxidação, foram as etapas chaves na construção dos heterociclos. Para a construção dos grupos finais, reações clássicas de redução, alquilação, desproteção, adição e esterificação foram feitas, onde se encontrou grande dificuldade nesta última na obtenção das primeiras estruturas propostas derivadas de 3,5-diarilheterociclos. O insucesso na síntese levou ao replanejamento das moléculas finais, que de certa forma foi positivo, uma vez que os compostos sintetizados, em sua maioria, apresentaram mesofases abaixo de 200 °C com ótima solubilidade, permitindo assim uma melhor manipulação e processamento das amostras nas análises finais.

Nos primeiros três grupos de moléculas derivadas de isoftalatos foi possível obter apenas um composto na série dos isoxazóis 3,5-diarilsubstituídos devido aos grandes problemas de solubilidade dos fenóis precursores nas reações de esterificação. O composto **11d** não apresentou comportamento líquido-cristalino provavelmente pela incorporação de cadeias ramificadas nas extremidades da molécula. Já os compostos 3-alkil-5-arilsubstituídos mostraram uma grande peculiaridade nas suas texturas e padrões de difração de raios X, onde a proposta BP seria a primeira relatada por compostos formados de moléculas aquirais.

Nos grupos de moléculas derivadas de isoftaliminas se observou como uma simples mudança de orientação molecular leva à formação de compostos completamente distintos, destacando-se a inversão do anel isoxazol nos compostos 3,5-diarilsubstituídos levando à formação de mesofases B7 ou B1.

O mesmo efeito foi observado para as isoxazolinas alquil-aril-substituídas, onde há a formação de mesofases DC ou  $\text{SmXP}_F$  também em função da direção do anel isoxazolina. Além disso, a possibilidade de tal mesofase ser uma  $\text{SmAP}_F$  leva à uma necessidade de reformulação de conceitos, uma vez que compostos contendo cadeias alquílicas nas duas extremidades favoreçam a formação de fases preferencialmente inclinadas. Outro resultado importante foi a formação de uma mesofase monotrópica nos compostos fluorados, mesmo considerando o poder segregante das cadeias perfluoradas na formação de mesofases.

Nos compostos que apresentam os heterociclos como núcleo central se tem resultados bastante promissores, uma vez que a comparação direta foi feita com os análogos oxadiazóis extensamente estudados na área de cristais líquidos curvos e mesofases nemáticas dos mesmos, podendo contribuir para o entendimento dos fenômenos envolvidos na formação dos cluster cibotáticos e a real influência com o ângulo do heterociclo central. Além disso, destaca-se o efeito observado pelos ésteres que exibiram crescimento filamentar na transição N-SmC, diretamente relacionado com a porção éster em conjugação com o nitrogênio do anel isoxazol.

Os três fatores principais combinados em diferentes possibilidades levam a formação de mesofases completamente distintas, sendo eles: O grupo conector do centro curvado (imina ou éster); o heterociclo (isoxazol ou isoxazolina); a direção do heterociclo com relação ao centro curvado (a favor ou contra). A maioria dos compostos apresentou uma característica de apresentar maior ordenamento à temperaturas mais altas de acordo com os difratogramas. A combinação de todos estes fatores levou à observação de fases B1, B3, B7, DC,  $\text{SmXP}_F$ , entre as outras ainda não identificadas, mostrando a riqueza das molécula que foram sintetizadas neste trabalho.

O término deste trabalho de síntese e caracterização mostrou de maneira inequívoca que os compostos contendo o anel isoxazolina e isoxazol em moléculas na forma de banana são verdadeiramente sistemas que produzem materiais líquido-cristalinos polares, com uma janela de mesofases magníficas para exploração futura, com grande impacto na pesquisa acadêmica e aplicada.

## PARTE EXPERIMENTAL

Os espectros de RMN de  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$  foram obtidos em espectrômetros Varian Inova 300, Varian VNMRs 300, Bruker Avance 400, Bruker Avance 500 (Instituto de Química/UFRGS) e Bruker Avance-III 300 (NMR Facility - Chemistry and Biochemistry Department/CU Boulder) . Os deslocamentos químicos ( $\delta$ ) estão relacionados em parte por milhão (ppm) em relação ao tetrametilsilano (TMS) utilizado como padrão interno para os espectros de RMN de  $^1\text{H}$  e em relação ao  $\text{CDCl}_3$  para os espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$ , colocando-se entre parênteses a multiplicidade (s = singleto, d = dubleto, dd = duplo dubleto, dddd = duplo dubleto de duplo dubleto, ddt = duplo dubleto de tripleto, td = tripleto de dubleto, t = tripleto, q = quadrupletto, p = quintupletto, m = multipletto), o número de hidrogênios deduzidos da integral relativa e a constante de acoplamento ( $J$ ) expressa em Hertz (Hz).

O comportamento térmico dos produtos obtidos foi observado em um microscópio óptico modelo Olympus BX 41 acoplado a uma placa de aquecimento Mettler Toledo FP-90 F 982 T, utilizando-se uma taxa de aquecimento de  $2\text{ }^\circ\text{C}.\text{min}^{-1}$  (Instituto de Química/UFRGS). As análises de DSC foram realizadas em um aparelho METTLER Toledo DSC823e, utilizando-se gás nitrogênio ultra-puro com vazão de  $40\text{ mL/min}$  e taxa de  $10^\circ\text{C}.\text{min}^{-1}$  no primeiro ciclo de aquecimento e resfriamento e  $5^\circ\text{C}.\text{min}^{-1}$  nos segundos ciclos (Soft Materials Research Center - Department of Chemistry and Biochemistry/CU Boulder).

As análises de Difração de Raios X foram feita no Departamento de Física da Universidade do Colorado em Boulder (Soft Materials Research Center - Department of Physics/CU Boulder) utilizando-se uma fonte de raios X Forvis Technologies wide-angle X-ray scattering (WAXS) 30 W Xenocs Genix 3D (Ânodo de Cu, comprimento de onda =  $1,54\text{ \AA}$ ) e detector Dectris Eiger R 1 M. A dimensão do feixe foi  $0,8 \times 0,8\text{ mm}$ , e os dados foram coletados a uma distância amostra-detector de  $113\text{ mm}$ . A amostra foi exposta aos raios X por 30 minutos em cada temperatura, com fluxo de  $4 \times 10^7$  raios X/s. Os padrões de espalhamento foram analisados e plotados usando a intensidade *versus* vetor de espalhamento com o software Igor Pro para determinação das distâncias usando a lei de Bragg.

As análises eletroópticas foram obtidas qualitativamente utilizando-se utilizando um setup formado por: microscópio equipado com luz polarizada e uma placa de aquecimento controlado (Instec); gerador de funções (3310A, HP); osciloscópio (Tektronix 2213 60MHz) e amplificador de sinais. Foram utilizadas celas comerciais da marca Instec. Estas são formadas por duas placas de vidro recobertas por placas de ITO, com uma área de de  $0,5\text{ cm}^2$  no vidro superior e inferior. As celas utilizadas apresentavam um espaçamento entre as placas de vidro de  $3\mu\text{m}$  e a superfície interna recoberta por uma camada de poliimida com *rubbing* anti-paralelo.

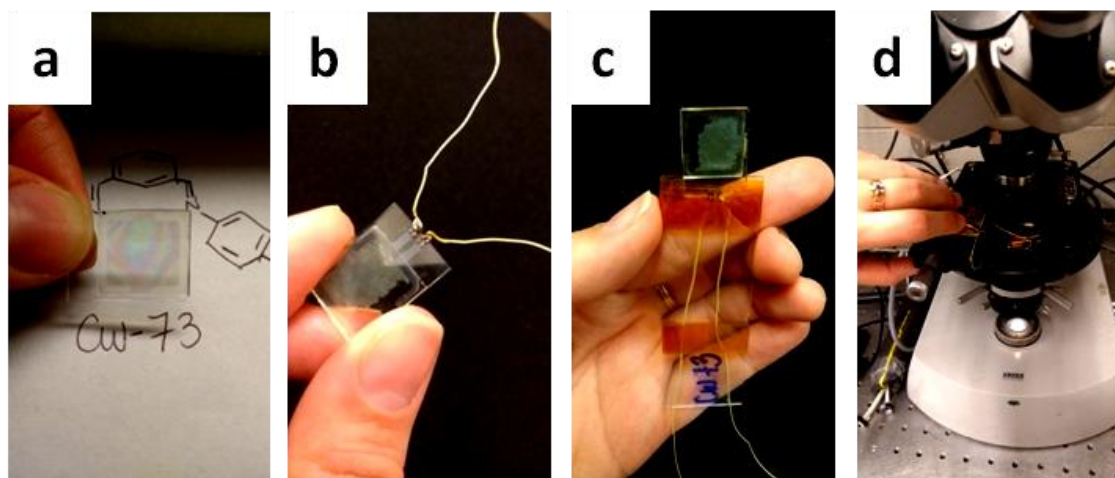
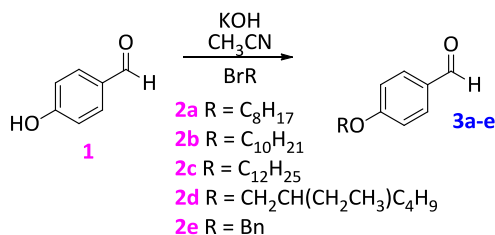


Figura 159. Construção do sistema para as medidas eletroópticas. a) cela de  $3\mu\text{m}$  de gap vazia. b) cela preenchida com o CL por capilaridade e contatos já conectados com os eletrodos de ITO. c) A cela é mantida fixa em uma lâmina de vidro por uma fita Kapton para ser possível sua inserção no forno. d) cela inserida no forno já posicionado no microscópio e conectada com o sistema elétrico externo.

Para análise conformacional foram utilizados cálculos de mecânica quântica utilizando o programa Gaussian 16<sup>152</sup> com funcional B3LYP e função de base 6-31G(d). Uma análise conformacional prévia envolveu a otimização geométrica, em fase gasosa, com o método semi-empírico PM6 utilizando o programa MOPAC, devido ao seu custo computacional reduzido em comparação ao método DFT. A visualização das moléculas, cálculo do comprimento molecular, momento de dipolo e renderização dos orbitais moleculares foi feita com software ChemCraft utilizando os arquivos de *output* obtidos das otimizações geométricas (Grupo de Química Teórica/UFRGS).

## SÍNTESE DOS COMPOSTOS DO CAPÍTULO 3

### Reação de Alquilação



**Procedimento** (Síntese dos compostos **3a-e**): Em um balão bitubulado, adaptado com condensador de refluxo, foram adicionados o 4-hidróxibenzaldeído **1** (1 mmol), o hidróxido de potássio (KOH - 1,1 mmol) e a acetonitrila ( $\text{CH}_3\text{CN}$  - 4,2 mL). A mistura foi aquecida a  $90^\circ\text{C}$  até homogeneização completa. Após isso o brometo de alquila **2a-e** foi adicionado (1,1 mmol) gota a gota e deixou-se reagir por aproximadamente 4 horas (acompanhou-se por CCD). Ao término da reação o solvente foi evaporado, adicionou-se  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (10 mL) e a mistura foi lavada com  $\text{H}_2\text{O}$  (2 x 5 mL),  $\text{NaHCO}_3$  (2 x 5 mL) e  $\text{NaCl}$  (2 x 5 mL). A fase orgânica foi seca com  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  e, após filtração, o solvente foi evaporado.

Dados do 4-(octolóxi)benzaldeído (**3a**): Óleo amarelado, rendimento: 88%. RMN de  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  9,84 (s, 1H); 7,92 – 7,59 (m, 2H); 7,07 – 6,83 (m, 2H); 3,99 (t,  $J = 6,8$  Hz, 2H); 1,88 – 1,67 (m, 2H); 1,51 – 1,16 (m, 10H); 0,90 – 0,83 (m, 3H).

Dados do 4-(decilóxi)benzaldeído (**3b**): Óleo amarelado, rendimento: 89%. RMN de  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  9,90 (s, 1H); 7,96 – 7,76 (m, 2H); 7,12 – 6,95 (m, 2H); 4,06 (t,  $J = 6,6$  Hz, 2H); 1,93 – 1,75 (m, 2H); 1,63 – 1,18 (m, 14H); 1,00 – 0,82 (m, 3H).

Dados do 4-(dodecilóxi)benzaldeído (**3c**): Óleo amarelado, rendimento: 98%. RMN de  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  9,87 (s, 1H); 7,90 – 7,75 (m, 2H); 7,06 – 6,90 (m, 2H); 4,03 (t,  $J = 6,5$  Hz, 2H); 1,93 – 1,69 (m, 2H); 1,55 – 1,19 (m, 18H); 0,99 – 0,77 (m, 3H).

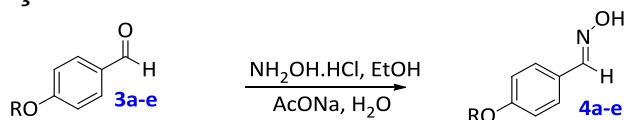
Dados do 4-((2-etil)hexilóxi)benzaldeído (**3d**): Óleo transparente, rendimento: 55%. RMN de  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  9,84 (s, 1H); 7,84 – 7,73 (m, 2H); 7,08 – 6,87 (m, 2H); 3,89 (d,  $J = 5,7$  Hz, 2H); 1,72 (p,  $J = 6,1$  Hz, 1H); 1,61 – 1,18 (m, 8H); 1,01 – 0,79 (m, 6H). RMN de  $^{13}\text{C}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  190,71; 164,48; 131,94; 129,70; 114,75; 70,82; 39,24; 30,43; 29,03; 23,78; 23,01;



14,07; 11,08.

Dados do 4-(benzilóxi)benzaldeído (**3e**): Sólido bege (cristalino), rendimento: 70%. PF: 49-52°C. RMN de  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  9,89 (s, 1H); 7,95 – 7,75 (m, 2H); 7,52 – 7,30 (m, 5H); 7,15 – 6,99 (m, 2H); 5,15 (s, 2H). RMN de  $^{13}\text{C}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  190,83; 163,75; 135,98; 132,04; 130,13; 128,77; 128,37; 127,54; 115,18; 70,28.

### Reação de Oximação



**Procedimento 1** (Síntese dos compostos **4a-e**): Em um balão monotubulado foram colocados o aldeído (1 mmol) e o cloridrato de hidroxilamina ( $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$  - 2,8 mmol) dissolvidos em EtOH (4 mL). Após, foi adicionado o acetato de sódio (AcONa - 4 mmol) dissolvido em água destilada (2 mL). A reação foi deixada sob refluxo por aproximadamente 40 minutos. Após concentração do solvente no rotaevaporador, colocou-se na geladeira e os cristais formados foram filtrados e lavados com água destilada gelada.

Dados da (E)-4-(octolóxi)benzaldeídoxima (**4a**): Sólido bege claro, rendimento: 89%, PF: 64-66°C. RMN de  $^{13}\text{C}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  160,80; 160,52 (Z); 150,06; 133,07 (Z); 128,62; 124,43; 114,88; 114,40 (Z); 68,23; 31,92; 29,46; 29,35; 29,28; 26,13; 22,77; 14,22.

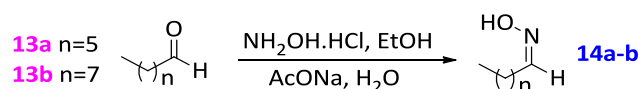
Dados da (E)-4-(decilóxi)benzaldeídoxima (**4b**): Sólido bege claro cristalino, rendimento: 86%. PF: 66-67°C. RMN de  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  8,94 (s, 1H); 8,11 (s, 1H); 8,03 – 7,84 (m, 2H, Z); 7,58 – 7,43 (m, 2H); 7,32 (s, 1H, Z); 6,98 – 6,84 (m, 2H); 4,09 – 3,87 (m, 2H); 1,91 – 1,71 (m, 2H); 1,56 – 1,16 (m, 14H); 1,01 – 0,78 (m, 3H). RMN de  $^{13}\text{C}$  (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  160,80; 160,53 (Z); 150,05; 146,37 (Z); 133,07 (Z); 128,62; 124,44; 123,36 (Z); 114,89; 114,41 (Z); 68,24; 32,03; 29,70; 29,69; 29,51; 29,45; 29,30; 26,14; 22,81; 14,25.

Dados da (E)-4-(dodecilóxi)benzaldeídoxima (**4c**): Sólido branco cristalino, rendimento: 78%. PF: 64,8-66,4°C. RMN de  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  8,10 (s, 1H); 8,03 – 7,89 (m, 2H, Z); 7,56 – 7,47 (m, 2H); 7,41 (s, 1H, Z); 7,03 – 6,80 (m, 2H); 4,07 – 3,92 (m, 2H); 1,87 – 1,71 (m, 2H); 1,53 – 1,15 (m, 18H); 0,97 – 0,78 (m, 3H). RMN de  $^{13}\text{C}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  160,78; 160,51 (Z); 150,02; 146,32 (Z); 133,08 (Z); 128,62; 124,39; 123,34 (Z); 114,86; 114,37 (Z);

68,21; 32,05; 29,80; 29,78; 29,74; 29,71; 29,52; 29,50; 29,29; 26,14; 22,83; 14,27.

Dados da (E)-4-((2-etil)hexilóxi)benzaldeídoxima (**4d**): Óleo amarelado, rendimento: 67%. RMN de  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  8,16 (s, 1H); 8,05 – 7,94 (m, 2H, Z); 7,62 – 7,49 (m, 2H); 7,04 – 6,88 (m, 2H); 3,94 – 3,83 (m, 2H); 1,84 – 1,66 (m, 1H); 1,60 – 1,26 (m, 8H); 1,08 – 0,81 (m, 6H).

Dados da (E)-4-(benzilóxi)benzaldeídoxima (**4e**): Sólido branco (pó), rendimento: 94%. PF: 106,5-111,0°C. RMN de  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  8,17 (s, 1H); 8,10 (s, 1H); 7,99 – 7,89 (m, 2H, Z); 7,59 – 7,48 (m, 2H); 7,48 – 7,30 (m, 5H); 7,08 – 6,95 (m, 2H); 5,12 (s, 2H, Z); 5,10 (s, 3H). RMN de  $^{13}\text{C}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  160,35; 160,06 (Z); 149,98; 146,29 (Z); 136,63; 136,56 (Z); 133,08; 128,73; 128,67; 128,20; 127,57; 124,91; 123,77 (Z); 115,28; 114,79 (Z); 70,15; 70,09.



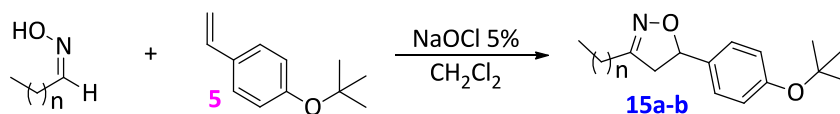
**Procedimento 2** (Síntese dos compostos **14a-b**): Em um balão monotubulado foram colocados o aldeído 13a-b (1 mmol) e o cloridrato de hidroxilamina ( $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$  - 2 mmol) dissolvidos em EtOH (4 mL). Após, foi adicionado o acetato de sódio ( $\text{AcONa}$  - 2,8 mmol) dissolvido em água destilada (2 mL). A reação foi deixada sob refluxo por aproximadamente 40 minutos. Após concentração do solvente com fluxo de ar comprimido, colocou-se na geladeira e os cristais formados foram filtrados e lavados com água destilada gelada.

Dados da (Z)-heptanal oxima (**14a**): Sólido branco cristalino, rendimento: 86%, PF: 84-91°C. RMN de  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  9,00 (s, 1H); 7,42 (t,  $J$  = 6,2 Hz, 1H, E); 6,72 (t,  $J$  = 5,4 Hz; 1H); 2,42 – 2,32 (m, 2H); 2,25 – 2,13 (m, 2H, E); 1,64 – 1,42 (m, 2H); 1,42 – 1,15 (m, 6H); 1,02 – 0,72 (m, 3H). RMN de  $^{13}\text{C}$  (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  152,90; 152,36 (E); 31,61; 29,55 (E); 29,14; 28,83 (E); 26,66 (E); 26,09; 25,13; 22,62; 14,10.

Dados da (Z)-nonanal oxima (**14b**): Sólido branco cristalino, rendimento: 80%, PF: 61,0-61,3°C. RMN de  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7,41 (t,  $J$  = 6,2 Hz, 1H, E); 6,71 (t,  $J$  = 5,4 Hz, 1H); 2,42 – 2,31 (m, 2H); 2,25 – 2,13 (m, 2H, E); 1,47 (p,  $J$  = 7,3 Hz, 2H); 1,41 – 1,16 (m, 10H); 0,87 (t,  $J$  = 6,5 Hz, 3H). RMN de  $^{13}\text{C}$  (101

MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  152,94; 152,39 (*E*); 31,94; 29,58 (*E*); 29,50; 29,39; 29,29; 29,19 (*E*); 26,71 (*E*); 26,15; 25,14; 22,76; 14,17.

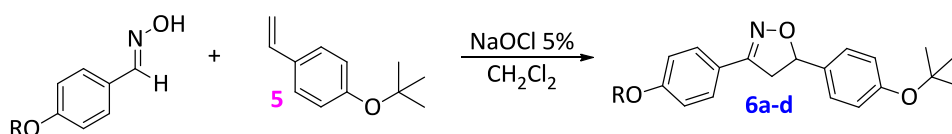
### Reação de Cicloadição [3+2] 1,3-Dipolar



**Procedimento 1** (Síntese dos compostos **15a-b**): Em um balão monotubulado foram adicionados 4 mL de diclorometano, a oxima (1 mmol) e o 4-*terc*-butóxiestireno (1 mmol), a seguir o hipoclorito (NaOCl 5% – 3 mL) foi adicionado lentamente (funil de adição), sendo observada coloração alaranjada após a adição do último reagente. Deixou-se agitando à temperatura ambiente por 60 minutos após o término da adição do NaOCl. Adicionou-se 10 mL de água destilada e extraiu-se com diclorometano (4 x 10 mL). A fase orgânica foi seca com sulfato de magnésio e o solvente evaporado. O produto foi purificado através de cromatografia em coluna utilizando-se uma solução 2% (v/v) de acetato de etila em hexano.

Dados da 5-(4-(*terc*-butóxi)fenil)-3-hexilisoxazolina (**15a**): Óleo bege viscoso, rendimento: 47%. RMN de  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7,26 – 7,13 (m, 2H); 7,00 – 6,81 (m, 2H); 5,45 (dd,  $J = 10,7$  Hz, 8,3 Hz, 1H); 3,27 (ddt,  $J = 17,0$  Hz, 10,7 Hz, 1,0 Hz, 1H); 2,86 (ddt,  $J = 17,0$  Hz, 8,4 Hz, 1,0 Hz, 1H); 2,34 (t,  $J = 7,6$  Hz, 2H); 1,62 – 1,45 (m, 2H); 1,45 – 1,11 (m, 15H); 0,95 – 0,75 (m, 3H). RMN de  $^{13}\text{C}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  158,66; 155,18; 135,94; 126,44; 124,17; 81,04; 78,51; 45,07; 31,41; 28,84; 28,80; 27,66; 26,31; 22,47; 14,01.

Dados da 5-(4-(*terc*-butóxi)fenil)-3-octilisoxazolina (**15b**): Óleo bege viscoso, rendimento: 61%. RMN de  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7,25 – 7,19 (m, 2H); 7,00 – 6,93 (m, 2H); 5,49 (dd,  $J = 10,7$  Hz, 8,5 Hz, 1H); 3,31 (ddt,  $J = 16,9$  Hz, 10,7 Hz, 0,8 Hz, 1H); 2,94 – 2,86 (m, 1H); 2,38 (t,  $J = 7,6$  Hz, 2H); 1,73 – 1,52 (m, 2H); 1,47 – 1,19 (m, 19H); 0,97 – 0,79 (m, 3H). RMN de  $^{13}\text{C}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  158,75; 155,25; 135,98; 126,52; 124,25; 81,13; 78,61; 45,15; 31,84; 29,25; 29,19; 28,86; 27,75; 26,42; 22,68; 14,14.



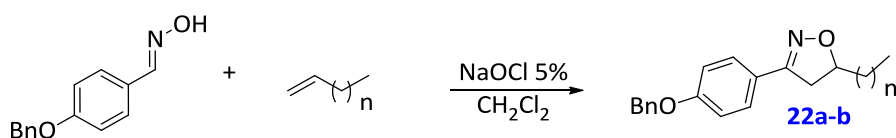
**Procedimento 2** (Síntese dos compostos **6a-d** e **22a-b**): Em um balão monotubulado foram adicionados 4 mL de diclorometano, a 4-benzilóxi-benzaldeidoxima (1 mmol) e o alceno (1 mmol), a seguir o hipoclorito (NaOCl 5% – 3 mL) foi adicionado lentamente (funil de adição), sendo observada coloração alaranjada após a adição do último reagente. Deixou-se agitando à temperatura ambiente por 60 minutos após o término da adição do NaOCl. Adicionou-se 10 mL de água destilada e extraiu-se com diclorometano (4 x 10 mL). A fase orgânica foi seca com sulfato de magnésio e o solvente evaporado. O produto foi purificado através de recristalização em etanol.

Dados da 5-(4-(*terc*-butóxi)fenil)-3-(4-(octilóxi)fenil)isoxazolina (**6a**): Sólido branco, rendimento: 88%. PF: 62-64°C. RMN de  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7,67 – 7,58 (m, 2H); 7,35 – 7,21 (m, 2H); 7,07 – 6,82 (m, 4H); 5,66 (dd,  $J = 10,8$  Hz, 8,5 Hz, 1H); 3,98 (t,  $J = 6,6$  Hz, 2H); 3,72 (dd,  $J = 16,6$  Hz, 10,8 Hz, 1H); 3,32 (dd,  $J = 16,5$  Hz, 8,5 Hz, 1H); 1,90 – 1,69 (m, 2H); 1,58 – 1,16 (m, 19H); 1,01 – 0,77 (m, 3H).

Dados da 5-(4-(*terc*-butóxi)fenil)-3-(4-(decilóxi)fenil)isoxazolina (**6b**): Sólido branco, rendimento: 48%. PF: 61-63°C.

Dados da 5-(4-(*terc*-butóxi)fenil)-3-(4-(dodecilóxi)fenil)isoxazolina (**6c**): Sólido amarelo pálido, rendimento: 79%. PF: 64-66°C. RMN de  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7,67 – 7,58 (m, 2H); 7,36 – 7,24 (m, 2H); 7,04 – 6,95 (m, 2H); 6,95 – 6,86 (m, 2H); 5,66 (dd,  $J = 10,8$  Hz, 8,5 Hz, 1H); 3,98 (t,  $J = 6,6$  Hz, 2H); 3,72 (dd,  $J = 16,6$  Hz, 10,8 Hz, 1H); 3,32 (dd,  $J = 16,6$  Hz, 8,5 Hz, 1H); 1,91 – 1,67 (m, 2H); 1,60 – 1,11 (m, 27H); 0,98 – 0,78 (m, 3H).

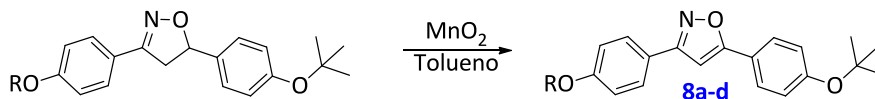
Dados da 5-(4-(*terc*-butóxi)fenil)-3-(4-(2-etilhexilóxi)fenil)isoxazolina (**6d**): Sólido bege, rendimento: 56%. PF: 44-49°C. RMN de  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7,71 – 7,55 (m, 2H); 7,35 – 7,22 (m, 2H); 7,09 – 6,84 (m, 4H); 5,66 (dd,  $J = 10,8$  Hz, 8,5 Hz, 1H); 3,87 (d,  $J = 5,7$  Hz, 2H); 3,72 (dd,  $J = 16,6$  Hz, 10,8 Hz, 1H); 3,32 (dd,  $J = 16,6$  Hz, 8,5 Hz, 1H); 1,83 – 1,66 (m, 1H); 1,63 – 1,22 (m, 17H); 1,06 – 0,80 (m, 6H).



Dados da 3-(4-(benzilóxi)fenil)-5-hexilisoxazolina (**22a**): Sólido branco pálido (pó), rendimento: 62%, PF: 112-116°C. RMN de  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7,70 – 7,53 (m, 2H); 7,53 – 7,31 (m, 5H); 7,05 – 6,91 (m, 2H); 5,10 (s, 2H); 4,69 (dddd,  $J = 10,2$  Hz, 8,2 Hz, 6,8 Hz, 5,9 Hz, 1H); 3,35 (dd,  $J = 16,3$  Hz, 10,2 Hz, 1H); 2,93 (dd,  $J = 16,3$  Hz, 8,2 Hz, 1H); 1,87 – 1,70 (m, 1H); 1,70 – 1,52 (m, 1H); 1,54 – 1,22 (m, 8H); 0,97 – 0,82 (m, 2H). RMN de  $^{13}\text{C}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  160,13; 156,00; 136,63; 128,71; 128,17; 127,51; 122,89; 115,07; 81,30; 70,11; 40,26; 35,42; 31,82; 29,22; 25,63; 22,65; 14,16.

Dados da 3-(4-(benzilóxi)fenil)-5-octilisoxazolina (**22b**): Sólido branco pálido (pó), rendimento: 62%, PF: 115-117°C. RMN de  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7,65 – 7,58 (m, 2H); 7,53 – 7,29 (m, 5H); 7,09 – 6,88 (m, 2H); 5,10 (s, 2H); 4,80 – 4,60 (m, 1H); 3,35 (dd,  $J = 16,4$  Hz, 10,2 Hz, 1H); 2,92 (dd,  $J = 16,3$  Hz, 8,2 Hz, 1H); 1,88 – 1,69 (m, 1H); 1,71 – 1,52 (m, 1H); 1,54 – 1,15 (m, 12H); 0,98 – 0,81 (m, 3H). RMN de  $^{13}\text{C}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  160,18; 156,06; 136,68; 128,77; 128,23; 127,57; 122,94; 115,12; 81,36; 70,19; 40,33; 35,47; 31,99; 29,63; 29,36; 25,71; 22,79; 14,23.

### Reação de Oxidação



**Procedimento 1** (Síntese dos compostos **8a-d**): Em um balão monotubulado, adaptado com aparelho de Dean-Stark e condensador de refluxo, foram adicionados a isoxazolina **6a-d** (1 mmol), o dióxido de manganês ( $\text{MnO}_2$  - 15 mmol) e o tolueno (20 mL). A mistura foi deixada sob refluxo durante 12 horas. Após o término, a mistura foi filtrada sobre celite, lavada com  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  em ebulição e, após, foi concentrada. O produto não necessitou de purificação.

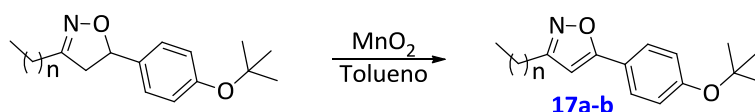
Dados do 5-(4-(*tert*-butóxi)fenil)-3-(4-(octilóxi)fenil)isoxazol (**8a**): Sólido branco perolado, rendimento: 85%, PF: 94-96°C. RMN de  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7,84 – 7,70 (m, 4H); 7,11 – 7,07 (m, 2H); 7,00 – 6,94 (m, 2H); 6,68 (s, 1H); 4,00 (t,  $J = 6,6$  Hz, 2H); 1,88 – 1,73 (m, 2H); 1,56 – 1,20 (m, 19H); 0,97 – 0,81 (m, 3H).

Dados do 5-(4-(*tert*-butóxi)fenil)-3-(4-(decilóxi)fenil)isoxazol (**8b**): Sólido branco perolado, rendimento: 66%, PF: 93-95°C. RMN de  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )

$\delta$  7,84 – 7,66 (m, 4H); 7,16 – 7,03 (m, 2H); 7,02 – 6,91 (m, 2H); 6,68 (s, 1H); 4,00 (t,  $J = 6,5$  Hz, 2H); 1,88 – 1,73 (m, 2H); 1,55 – 1,18 (m, 23H); 0,96 – 0,81 (m, 3H).

Dados do 5-(4-(*tert*-butóxi)fenil)-3-(4-(dodecilóxi)fenil)isoxazol (**8c**): Sólido branco perolado, rendimento: 80%, PF: 93,5-95,5°C. RMN de  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7,85 – 7,66 (m, 4H); 7,16 – 7,03 (m, 2H); 7,03 – 6,91 (m, 2H); 6,68 (s, 1H); 4,00 (t,  $J = 6,6$  Hz, 2H); 1,92 – 1,68 (m, 2H); 1,57 – 1,15 (m, 27H); 1,00 – 0,74 (m, 1H). RMN de  $^{13}\text{C}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  170,09; 162,66; 160,65; 157,49; 128,22; 126,83; 124,08; 122,60; 121,54; 114,89; 96,49; 79,46; 68,21; 32,04; 29,79; 29,76; 29,72; 29,70; 29,52; 29,48; 29,32; 28,99; 26,14; 22,81; 14,25.

Dados do 5-(4-(*tert*-butóxi)fenil)-3-(4-(2-etilhexilóxi)fenil)isoxazol (**8d**): Sólido bege, rendimento: 91%, PF: 67-68°C. RMN de  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7,86 – 7,66 (m, 4H); 7,16 – 7,04 (m, 2H); 7,04 – 6,93 (m, 2H); 6,69 (s, 1H); 3,96 – 3,84 (m, 2H); 1,87 – 1,68 (m, 1H); 1,60 – 1,25 (m, 17H); 1,06 – 0,82 (m, 6H).



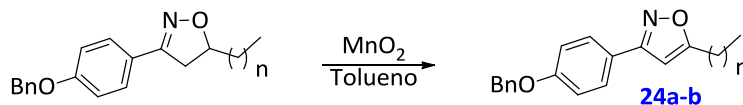
**Procedimento 2** (Síntese dos compostos **17a-b**): Em um balão monotubulado, adaptado com aparelho de Dean-Stark e condensador de refluxo, foram adicionados a isoxazolina **15a-b** (1 mmol), o dióxido de manganês ( $\text{MnO}_2$  - 15 mmol) e o tolueno (20 mL). A mistura foi deixada sob refluxo durante aproximadamente 20 horas. Após o término, a mistura foi filtrada sobre celite, lavada com  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  em ebulição e, após, foi concentrada. Os produtos foram purificados por cromatografia em coluna, utilizando-se uma solução 1% (v/v) de acetato de etila em hexano.

Dados do 5-(4-(*tert*-butóxi)fenil)-3-hexilisoxazol (**17a**): Sólido branco perolado, rendimento: 58%. RMN de  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7,69 – 7,59 (m, 2H); 7,05 – 6,97 (m, 2H); 6,25 (s, 1H); 2,72 – 2,57 (m, 2H); 1,76 – 1,56 (m, 2H); 1,43 – 1,23 (m, 15H); 0,91 – 0,82 (m, 3H). RMN de  $^{13}\text{C}$  (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  169,35; 164,63; 157,24; 126,63; 123,93; 122,67; 98,28; 79,23; 31,52; 28,88; 28,86; 28,34; 26,12; 22,54; 14,06.

Dados do 5-(4-(*tert*-butóxi)fenil)-3-octilisoxazol (**17b**): Sólido branco perolado, rendimento: 46%. RMN de  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7,72 – 7,59 (m,



2H); 7,12 – 6,99 (m, 2H); 6,27 (s, 1H); 2,68 (t,  $J = 7,7$  Hz, 2H); 1,79 – 1,61 (m, 2H); 1,43 – 1,21 (m, 19H); 0,94 – 0,80 (m, 3H).

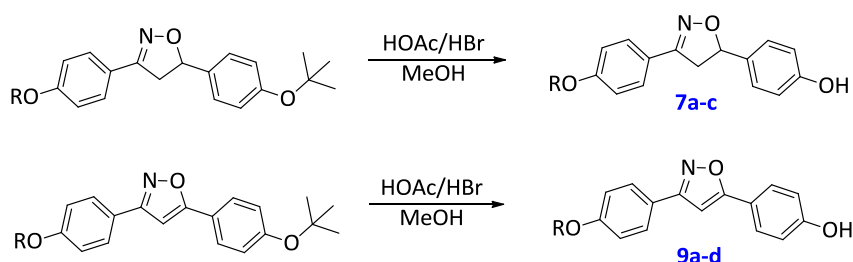


**Procedimento 3** (Síntese dos compostos **24a-b**): Em um balão monotubulado, adaptado com aparelho de Dean-Stark e condensador de refluxo, foram adicionados a isoxazolina **22a-b** (1 mmol), o dióxido de manganês ( $\text{MnO}_2$  - 15 mmol) e o tolueno (20 mL). A mistura foi deixada sob refluxo 32 horas. Após o término, a mistura foi filtrada sobre celite, lavada com  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  em ebulição e, após, foi concentrada. Os produtos foram purificados por cromatografia em coluna, utilizando-se uma solução 1% (v/v) de acetato de etila em hexano.

Dados do 3-(4-(benzilóxi)fenil)-5-hexilisoxazol (**24a**): Sólido branco perolado, rendimento: 50%, PF: 86,3-86,7°C. RMN de  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7,84 – 7,69 (m, 2H); 7,53 – 7,31 (m, 5H); 7,12 – 6,98 (m, 2H); 6,23 (s, 1H); 5,11 (s, 2H); 2,77 (t,  $J = 7,6$  Hz, 2H); 1,85 – 1,66 (m, 2H); 1,49 – 1,18 (m, 6H); 1,02 – 0,79 (m, 3H). RMN de  $^{13}\text{C}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  174,14; 161,97; 160,10; 136,75; 128,72; 128,23; 128,17; 127,56; 122,38; 115,25; 98,61; 70,15; 31,55; 28,88; 27,62; 26,90; 22,61; 14,15.

Dados do 3-(4-(benzilóxi)fenil)-5-octilisoxazol (**24b**): Sólido branco perolado, rendimento: 56%, PF: 86,0-86,8°C. RMN de  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7,82 – 7,67 (m, 2H); 7,52 – 7,29 (m, 5H); 7,15 – 6,98 (m, 2H); 6,23 (s, 1H); 5,11 (s, 2H); 2,77 (t,  $J = 7,6$  Hz, 2H); 1,74 (p,  $J = 7,5$  Hz, 2H); 1,49 – 1,19 (m, 10H); 1,02 – 0,76 (m, 3H). RMN de  $^{13}\text{C}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  174,17; 161,99; 160,11; 136,77; 128,74; 128,25; 127,58; 122,40; 115,27; 98,63; 70,17; 31,94; 29,34; 29,24; 27,68; 26,92; 22,77; 14,21.

### Reação de Desproteção



**Procedimento 1** (Síntese dos compostos **7a-d** e **9a-d**): Em um balão monotubulado adaptado com condensador de refluxo foi adicionado o isoxazol ou a isoxazolina (1 mmol) dissolvido em metanol (25 mL), o ácido acético (HOAc - 10 mmol) e o ácido bromídrico (HBr - 10 mmol). A mistura foi deixada sob refluxo até se verificar o consumo do reagente por cromatografia em camada delgada (aproximadamente 6 horas à 70°C). Após resfriar, adicionou-se bicarbonato de sódio (NaHCO<sub>3</sub>) até pH ~ 6-7. O precipitado formado foi filtrado em papel pregueado e lavado com pouca quantidade de metanol.

Dados do 4-(3-(4-(octilóxi)fenil)isoxazolin-5-il)fenol (**7a**): Sólido branco (pó), rendimento: 84%. RMN de <sup>1</sup>H (300 MHz, Acetona-d<sup>6</sup>) δ 8,49 (s, 1H); 7,74 – 7,60 (m, 2H); 7,35 – 7,20 (m, 2H); 7,11 – 6,95 (m, 2H); 6,95 – 6,80 (m, 2H); 5,60 (dd, *J* = 10,6 Hz, 9,0 Hz, 1H); 4,04 (t, *J* = 6,5 Hz, 2H); 3,77 (dd, *J* = 16,8 Hz, 10,7 Hz, 1H); 3,31 (dd, *J* = 16,8 Hz, 8,9 Hz, 1H); 2,93 (s, 1H); 1,88 – 1,69 (m, 2H); 1,56 – 1,20 (m, 10H); 0,99 – 0,76 (m, 3H).

Dados do 4-(3-(4-(decilóxi)fenil)isoxazolin-5-il)fenol (**7b**): Sólido branco (pó), rendimento: 81%, PF: 150-150,5°C. RMN de <sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 7,73 – 7,54 (m, 2H); 7,34 – 7,20 (m, 2H); 7,02 – 6,74 (m, 4H); 5,63 (dd, *J* = 10,8 Hz, 8,5 Hz, 1H); 4,17 (s, 1H); 3,98 (t, *J* = 6,6 Hz, 2H); 3,70 (dd, *J* = 16,6 Hz, 10,8 Hz, 1H); 3,29 (dd, *J* = 16,6 Hz, 8,5 Hz, 1H); 1,89 – 1,71 (m, 2H); 1,56 – 1,16 (m, 14H); 1,03 – 0,74 (m, 3H).

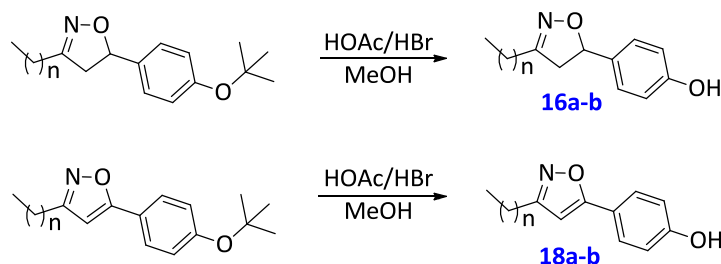
Dados do 4-(3-(4-(dodecilóxi)fenil)isoxazolin-5-il)fenol (**7c**): Sólido branco (pó), rendimento: 82%, PF: 149-151°C. RMN de <sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 7,68 – 7,50 (m, 2H); 7,32 – 7,20 (m, 2H); 6,97 – 6,76 (m, 4H); 5,64 (dd, *J* = 10,8 Hz, 8,4 Hz, 1H); 5,22 (s, 1H); 3,98 (t, *J* = 6,6 Hz, 2H); 3,70 (dd, *J* = 16,6 Hz, 10,8 Hz, 1H); 3,29 (dd, *J* = 16,6 Hz, 8,5 Hz, 1H); 1,88 – 1,70 (m, 2H); 1,54 – 1,14 (m, 18H); 0,87 (m, 3H).

Dados do 4-(3-(4-(octilóxi)fenil)isoxazol-5-il)fenol (**9a**): Sólido branco pálido, rendimento: 99%, PF: 130-132°C. RMN de <sup>1</sup>H (300 MHz, Acetona-d<sup>6</sup>) δ 7,98 – 7,66 (m, 4H); 7,21 – 6,89 (m, 4H); 4,18 – 3,96 (m, 2H); 3,04 (s, 1H); 1,90 – 1,68 (m, 2H); 1,62 – 1,17 (m, 10H); 1,06 – 0,76 (m, 3H). RMN de <sup>13</sup>C (75 MHz, Acetona-d<sup>6</sup>) δ 171,10; 163,17; 161,47; 160,29; 128,82; 128,18; 122,54; 120,08; 116,77; 115,60; 96,45; 68,65; 32,51; 30,02; 29,95; 29,90; 26,70; 23,25; 14,31.

Dados do 4-(3-(4-(decilóxi)fenil)isoxazol-5-il)fenol (**9b**): Sólido branco pálido, rendimento: 93%, PF: 143-145°C. RMN de  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7,89 – 7,63 (m, 4H); 7,08 – 6,86 (m, 4H); 6,65 (s, 1H); 4,01 (t,  $J = 6,6$  Hz, 2H); 1,90 – 1,71 (m, 2H); 1,54 – 1,11 (m, 14H); 0,96 – 0,78 (m, 3H).

Dados do 4-(3-(4-(dodecilóxi)fenil)isoxazol-5-il)fenol (**9c**): Sólido branco pálido, rendimento: 76%, PF: 138-148°C. RMN de  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7,88 – 7,59 (m, 4H); 7,08 – 6,87 (m, 4H); 6,65 (s, 1H); 4,01 (t,  $J = 6,6$  Hz, 2H); 1,91 – 1,70 (m, 2H); 1,56 – 1,13 (m, 18H); 0,97 – 0,74 (m, 3H).

Dados do 4-(3-(4-(2-etilhexilóxi)fenil)isoxazol-5-il)fenol (**9d**): Sólido branco (pó), rendimento: 81%, PF: 95-97°C. RMN de  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7,85 – 7,65 (m, 4H); 7,15 – 6,88 (m, 4H); 6,66 (s, 1H); 4,24 (s, 1H); 3,89 (d,  $J = 5,7$  Hz, 2H); 1,86 – 1,65 (m, 1H); 1,65 – 1,21 (m, 8H); 1,03 – 0,77 (m, 6H). RMN de  $^{13}\text{C}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  170,54; 162,81; 161,10; 158,63; 128,33; 127,80; 120,96; 119,63; 116,29; 115,07; 96,00; 70,73; 39,40; 30,58; 29,17; 23,92; 23,17; 14,23; 11,22.



**Procedimento 2** (Síntese dos compostos **16a-b** e **18a-b**): Em um balão monotubulado adaptado com condensador de refluxo foi adicionado o isoxazol ou a isoxazolina (1 mmol) dissolvido em metanol (25 mL), o ácido acético (HOAc - 10 mmol) e o ácido bromídrico (HBr - 10 mmol). A mistura foi deixada sob refluxo até se verificar o consumo do reagente por cromatografia em camada delgada (aproximadamente 8 horas à 70°C). Após resfriar, adicionou-se bicarbonato de sódio ( $\text{NaHCO}_3$ ) até pH ~ 6-7. Como não houve formação de precipitado, os produtos foram extraídos com  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .

Dados do 4-(3-hexilisoxazolin-5-il)fenol (**16a**): Sólido bege, rendimento: 90%. PF: 72-74°C. RMN de  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7,21 – 6,99 (m, 2H); 6,93 – 6,69 (m, 2H); 5,43 (dd,  $J = 10,6$  Hz, 8,6 Hz, 1H); 3,27 (dd,  $J = 17,3$  Hz, 10,6 Hz, 1H); 2,88 (dd,  $J = 17,3$  Hz, 8,5 Hz, 1H); 2,35 (t,  $J = 7,6$  Hz, 2H); 1,62 – 1,40 (m, 2H); 1,40 – 1,10 (m, 6H); 0,92 – 0,71 (m, 3H). RMN de  $^{13}\text{C}$  (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$

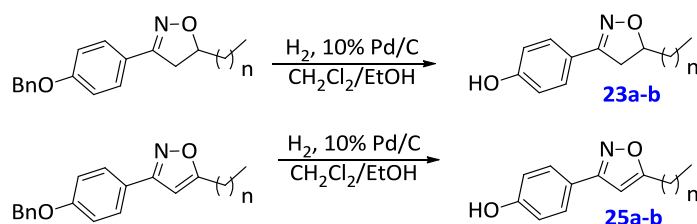
159,82; 156,37; 131,68; 127,20; 115,62; 81,34; 44,69; 31,21; 28,68; 27,50; 26,11; 22,32; 13,88.

Dados do 4-(3-octilisoxazolin-5-il)fenol (**16b**): Sólido rosado, rendimento: 84%. PF: 48-51°C. RMN de  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7,21 – 7,04 (m, 2H); 6,94 – 6,78 (m, 2H); 5,47 (dd,  $J = 10,6$  Hz, 8,5 Hz, 1H); 3,30 (ddt,  $J = 17,1$  Hz, 10,7 Hz, 0,9 Hz, 1H); 2,90 (ddt,  $J = 17,1$  Hz, 8,5 Hz, 0,9 Hz, 1H); 2,42 – 2,34 (m, 2H); 1,66 – 1,46 (m, 2H); 1,43 – 1,17 (m, 10H); 0,94 – 0,80 (m, 3H). RMN de  $^{13}\text{C}$  (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  159,70; 156,36; 132,24; 127,41; 115,80; 81,48; 45,01; 31,86; 29,28; 29,24; 29,19; 27,79; 26,44; 22,70; 14,17.

Dados do 4-(3-hexilisoxazol-5-il)fenol (**18a**): Sólido bege, rendimento: 59%, PF: 73-74°C. RMN de  $^1\text{H}$  (300 MHz, Acetona- $d_6$ )  $\delta$  8,88 (s, 1H); 7,76 – 7,61 (m, 2H); 7,05 – 6,88 (m, 2H); 6,52 (s, 1H); 2,72 – 2,57 (m, 2H); 1,79 – 1,56 (m, 2H); 1,51 – 1,19 (m, 6H); 0,97 – 0,76 (m, 3H). RMN de  $^{13}\text{C}$  (75 MHz, Acetona- $d_6$ )  $\delta$  170,30; 165,20; 159,98; 128,16; 120,47; 116,73; 98,41; 32,23; 29,56; 28,99; 26,59; 23,19; 14,32.

Dados do 4-(3-octilisoxazol-5-il)fenol (**18b**): Sólido bege, rendimento: 43%, PF: 74-76°C. RMN de  $^1\text{H}$  (300 MHz, Acetona- $d_6$ )  $\delta$  8,86 (s, 1H); 7,85 – 7,57 (m, 2H); 7,10 – 6,84 (m, 2H); 6,53 (s, 1H); 2,69 – 2,61 (m, 2H); 1,82 – 1,60 (m, 2H); 1,48 – 1,17 (m, 10H); 0,96 – 0,75 (m, 3H). RMN de  $^{13}\text{C}$  (75 MHz, Acetona- $d_6$ )  $\delta$  170,41; 165,30; 160,09; 128,27; 120,61; 116,84; 98,52; 32,69; 30,11; 30,04; 30,01; 29,15; 26,71; 23,41; 14,46.

### Reação de Hidrogenólise



**Procedimento** (Síntese dos compostos **23a-b** e **25a-b**): Em um balão bitubulado foram adicionados o composto benzilado (400 mg) e o solvente seco ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{EtOH}$ , 40mL/20mL) sob agitação. O sistema foi purgado 3 vezes com vácuo e argônio. O catalisador de paládio sobre carbono ( $\text{Pd/C}$  - 100 mg) foi adicionado ao sistema que foi purgado com vácuo e hidrogênio ( $\text{H}_2$ ) 3 vezes. O sistema ficou submetido à atmosfera de  $\text{H}_2$  durante aproximadamente 2 horas.

A solução foi filtrada sobre celite e o solvente filtrado foi evaporado, obtendo-se o composto final que não necessitou de purificação.

Dados do 4-(5-hexilisoxazolin-3-il)fenol (**23a**): Sólido cinza (pó), rendimento: 99%, PF: 89-92°C. RMN de  $^1\text{H}$  (300 MHz, Acetona- $\text{d}_6$ )  $\delta$  7,63 – 7,44 (m, 2H); 7,01 – 6,84 (m, 2H); 4,62 (dddd,  $J = 10,2$  Hz, 8,3 Hz, 6,9 Hz, 5,8 Hz, 1H); 3,41 (dd,  $J = 16,6$  Hz, 10,2 Hz, 1H); 2,98 (dd,  $J = 16,6$  Hz, 8,4 Hz, 1H); 1,78 – 1,55 (m, 2H); 1,54 – 1,19 (m, 8H); 0,99 – 0,78 (m, 3H). RMN de  $^{13}\text{C}$  (75 MHz, Acetona- $\text{d}_6$ )  $\delta$  159,90; 156,68; 129,71; 129,02; 122,81; 116,43; 81,74; 40,77; 36,18; 32,63; 30,02; 26,43; 23,35; 14,43.

Dados do 4-(5-octilisoxazolin-3-il)fenol (**23b**): Sólido cinza (pó), rendimento: 96%, PF: 97-100°C. RMN de  $^1\text{H}$  (300 MHz, Acetona- $\text{d}_6$ )  $\delta$  7,61 – 7,44 (m, 2H); 7,02 – 6,79 (m, 2H); 4,62 (dddd,  $J = 10,2$  Hz, 8,4 Hz, 6,8 Hz, 5,8 Hz, 1H); 3,41 (dd,  $J = 16,6$  Hz, 10,2 Hz, 1H); 2,97 (dd,  $J = 16,6$  Hz, 8,4 Hz, 1H); 1,81 – 1,53 (m, 2H); 1,54 – 1,14 (m, 12H); 1,00 – 0,74 (m, 3H). RMN de  $^{13}\text{C}$  (75 MHz, Acetona- $\text{d}_6$ )  $\delta$  159,85; 156,64; 129,58; 128,93; 122,65; 116,36; 81,66; 40,71; 36,10; 32,62; 30,28; 30,01; 26,40; 23,34; 14,39.

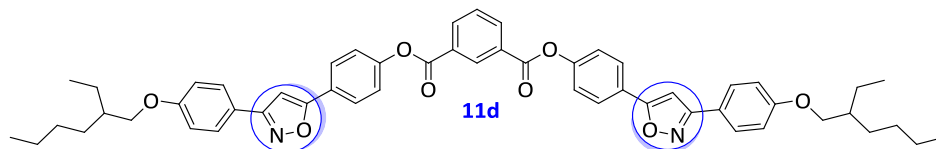
Dados do 4-(5-hexilisoxazol-3-il)fenol (**25a**): Sólido âmbar (impuro), rendimento: 80%. RMN de  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7,71 – 7,56 (m, 2H); 7,00 – 6,84 (m, 2H); 6,22 (s, 1H); 2,75 (t,  $J = 7,6$  Hz, 2H); 1,81 – 1,57 (m, 2H); 1,49 – 1,07 (m, 6H); 1,00 – 0,76 (m, 3H).

Dados do 4-(5-octilisoxazol-3-il)fenol (**25b**): Sólido âmbar (impuro), rendimento: 75%. RMN de  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7,78 – 7,60 (m, 2H); 7,01 – 6,80 (m, 2H); 6,22 (s, 1H); 2,77 (t,  $J = 7,5$  Hz, 2H); 1,82 – 1,61 (m, 2H); 1,51 – 1,14 (m, 10H); 0,98 – 0,77 (m, 3H).

## Reação de Esterificação

**Procedimento 1** (Síntese do composto **11d**): Em um balão bitubulado, flambado e sob atmosfera inerte, foram adicionados o fenol (1 mmol), o ácido **10** (0,48 mmol), a 4-(dimetilamino)piridina (DMAP – 10 mol%), o  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  seco (10 mL) e por fim a *N,N*-diciclohexilcarbodiimida (DCC – 1,3 mmol). A reação foi mantida sob agitação a temperatura ambiente por aproximadamente 48 horas. Ao término, a mistura foi filtrada sobre celite para remoção da ureia, lavando-se com  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (aproximadamente 50 mL). O filtrado foi lavado com  $\text{NaHCO}_3$  (2 x 20 mL) e NaCl saturado (2 x 20 mL). A fase orgânica foi seca

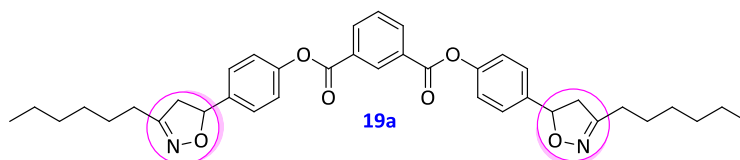
com  $\text{MgSO}_4$  e o solvente foi evaporado. O sólido foi recristalizado solubilizando-o em diclorometano quente. Após a completa solubilização, foram gotejados metanol até a turvação da mistura. A recristalização foi repetida em acetona para eliminar o fenol e ácido restantes.



Dados do bis(4-(3-(4-((2-ethylhexil)óxi)fenil)isoxazol-5-il)fenil) isoftalato (**11d**): Sólido branco (pó), rendimento: 59%, PF: 181,5 °C ( $T_{\text{pico}}$ ). RMN de  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  9,04 (td,  $J = 1,8$  Hz, 0,5 Hz, 1H); 8,50 (dd,  $J = 7,8$  Hz, 1,8 Hz, 2H); 7,93 (d,  $J = 8,7$  Hz, 4H); 7,83 – 7,70 (m, 5H); 7,44 – 7,37 (m, 4H); 7,05 – 6,95 (m, 4H); 6,80 (s, 2H); 3,90 (d,  $J = 5,8$  Hz, 4H); 1,90 – 1,69 (m, 2H); 1,59 – 1,24 (m, 16H); 1,07 – 0,79 (m, 12H). RMN de  $^{13}\text{C}$  (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  169,24; 163,94; 162,84; 161,04; 152,05; 135,30; 131,95; 130,13; 129,39; 128,25; 127,32; 125,73; 122,45; 121,24; 115,00; 97,61; 70,75; 39,45; 30,62; 29,19; 23,96; 23,16; 14,21; 11,23.

**Procedimento 2** (Síntese dos compostos **19a-b**, **20a-b**, **26a-b**, **27a-b**):

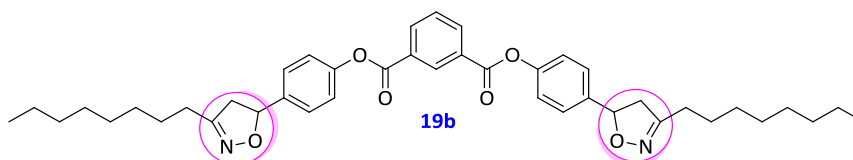
Em um balão bitubulado, flambado e sob atmosfera inerte, foram adicionados o fenol (1 mmol), o ácido 10 (0,48 mmol), a 4-(dimetilamino)piridina (DMAP – 10 mol%), o  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  seco (10 mL) e por fim a 1-etil-3-(3-dimetilaminopropil)carbodiimida (EDC – 1,25 mmol). A reação foi mantida sob agitação a temperatura ambiente por aproximadamente 48 horas. Ao término, a mistura foi filtrada sobre celite para remoção da ureia, lavando-se com  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (aproximadamente 50 mL). O filtrado foi lavado com  $\text{NaHCO}_3$  (2 x 20 mL) e  $\text{NaCl}$  saturado (2 x 20 mL). A fase orgânica foi seca com  $\text{MgSO}_4$  e o solvente foi evaporado. O sólido foi recristalizado em acetona para eliminar o fenol e ácido restantes.



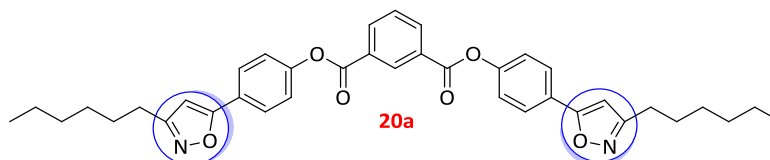
Dados do bis(4-(3-hexilisoxazolin-5-il)fenil) isoftalato (**19a**): Sólido branco (pó), rendimento: 27%, PF: 164°C ( $T_{\text{pico}}$ ). RMN de  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  9,00 (td,  $J = 1,8$  Hz, 0,5 Hz, 1H); 8,46 (dd,  $J = 7,8$  Hz, 1,8 Hz, 2H); 7,69 (td,  $J = 7,8$



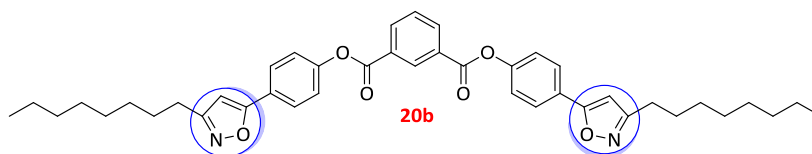
Hz, 0,6 Hz, 1H); 7,48 – 7,35 (m, 4H); 7,35 – 7,17 (m, 4H); 5,58 (dd,  $J = 10,8$  Hz, 7,8 Hz, 2H); 3,38 (ddt,  $J = 16,8$  Hz, 10,6 Hz, 0,7 Hz, 2H); 2,91 (ddt,  $J = 17,0$  Hz, 7,8 Hz, 0,8 Hz, 2H); 2,45 – 2,29 (m, 4H); 1,64 – 1,51 (m, 4H); 1,47 – 1,22 (m, 12H); 0,95 – 0,79 (m, 3H). RMN de  $^{13}\text{C}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  164,31; 158,71; 150,46; 139,54; 135,14; 131,89; 130,34; 129,26; 127,09; 121,96; 80,71; 45,60; 31,55; 29,02; 27,80; 26,48; 22,63; 14,15.



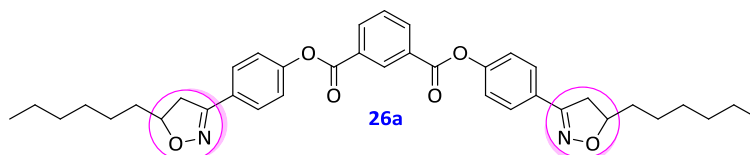
Dados do bis(4-(3-octylisoxazolin-5-il)fenil) isoftalato (**19b**): Sólido branco (pó), rendimento: 36%, PF: 142°C ( $T_{\text{pico}}$ ). RMN de  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  9,00 (td,  $J = 1,8$  Hz, 0,6 Hz, 1H); 8,46 (dd,  $J = 7,8$  Hz, 1,8 Hz, 2H); 7,69 (td,  $J = 7,9$  Hz, 0,6 Hz, 1H); 7,49 – 7,35 (m, 4H); 7,35 – 7,13 (m, 4H); 5,59 (dd,  $J = 10,8$  Hz, 7,8 Hz, 2H); 3,39 (ddt,  $J = 16,9$  Hz, 10,8 Hz, 0,9 Hz, 2H); 2,92 (ddt,  $J = 16,9$  Hz, 7,7 Hz, 0,8 Hz, 2H); 2,48 – 2,29 (m, 4H); 1,70 – 1,48 (m, 4H); 1,48 – 1,15 (m, 20H); 0,99 – 0,79 (m, 6H). RMN de  $^{13}\text{C}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  164,28; 158,69; 150,43; 139,52; 135,11; 131,86; 130,32; 129,24; 127,06; 121,93; 80,69; 45,58; 31,90; 29,34; 29,31; 29,24; 27,78; 26,49; 22,74; 14,20.



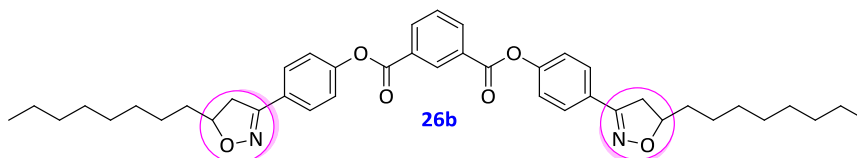
Dados do bis(4-(3-hexilisoxazol-5-il)fenil) isoftalato (**20a**): Sólido branco perolado (acetinado), rendimento: 56%, Temperaturas de Transição (°C): (Aquecimento) Cr 47,6 CrX 153 SmX 172 Iso/ (Resfriamento) Iso 168 X 146,3 SmX 102,3 CrX 40,8 Cr. RMN de  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  9,02 (td,  $J = 1,8$  Hz, 0,5 Hz, 1H); 8,48 (dd,  $J = 7,8$  Hz, 1,8 Hz, 2H); 7,96 – 7,78 (m, 4H); 7,71 (td,  $J = 7,8$ , 0,6 Hz, 1H); 7,44 – 7,32 (m, 4H); 6,38 (s, 2H); 2,78 – 2,67 (m, 4H); 1,81 – 1,63 (m, 4H); 1,49 – 1,25 (m, 12H); 1,03 – 0,73 (m, 6H). RMN de  $^{13}\text{C}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  168,68; 164,97; 163,98; 151,95; 135,31; 131,96; 130,19; 129,40; 127,28; 125,92; 122,41; 99,47; 31,63; 29,01; 28,44; 26,26; 22,66; 14,18.



Dados do bis(4-(3-octilisoxazol-5-il)fenil) isoftalato (**20b**): Sólido branco perolado (acetinado), rendimento: 54%, Temperaturas de Transição (°C): (Aquecimento) Cr 72,3 CrX 149,8 SmX 165,7 Iso/ (Resfriamento) Iso 163,1 X 151,3 SmX 120,3 CrX 67,8 Cr. RMN de  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  9,03 (td,  $J = 1,8$  Hz, 0,5 Hz, 1H); 8,49 (dd,  $J = 7,8$  Hz, 1,8 Hz, 2H); 7,93 – 7,80 (m, 4H); 7,72 (td,  $J = 7,8$ , 0,6 Hz, 1H); 7,47 – 7,30 (m, 4H); 6,39 (s, 2H); 2,81 – 2,63 (m, 4H); 1,83 – 1,60 (m, 4H); 1,53 – 1,19 (m, 20H); 0,99 – 0,76 (m, 6H). RMN de  $^{13}\text{C}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  168,71; 164,99; 164,01; 151,96; 135,33; 131,99; 130,21; 129,42; 127,31; 125,95; 122,42; 99,49; 31,98; 29,43; 29,37; 29,31; 28,51; 26,28; 22,80; 14,24.

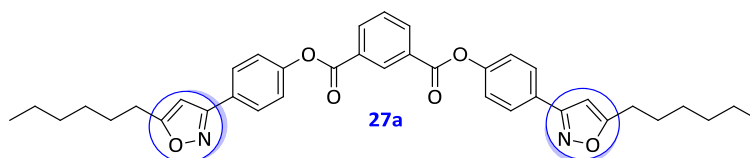


Dados do bis(4-(5-hexilisoxazolin-3-il)fenil) isoftalato (**26a**): Sólido branco (pó), rendimento: 25%, Temperaturas de Transição (°C): (Aquecimento) Cr 140,8 CrX 218,3 Iso/ (Resfriamento) Iso 195,1 CrX 58 Cr. RMN de  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  9,01 (t,  $J = 1,7$  Hz, 1H); 8,48 (dd,  $J = 7,8$  Hz, 1,8 Hz, 2H); 7,80 – 7,66 (m, 5H); 7,35 – 7,27 (m, 4H); 4,83 – 4,70 (m, 2H); 3,41 (dd,  $J = 16,4$  Hz, 10,3 Hz, 2H); 2,98 (dd,  $J = 16,4$  Hz, 8,2 Hz, 2H); 1,91 – 1,72 (m, 2H); 1,73 – 1,58 (m, 2H); 1,58 – 1,14 (m, 16H); 1,01 – 0,70 (m, 6H). RMN de  $^{13}\text{C}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  164,08; 155,70; 151,93; 135,29; 131,98; 130,26; 129,38; 128,21; 128,06; 122,13; 81,91; 40,11; 35,50; 31,88; 29,28; 25,63; 22,72; 14,22.

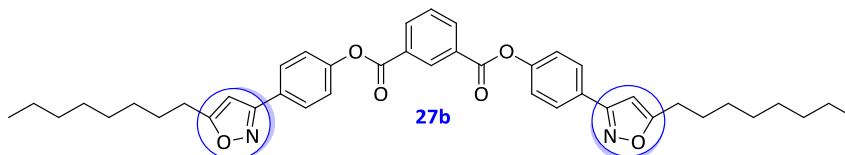


Dados do bis(4-(5-octilisoxazolin-3-il)fenil) isoftalato (**26b**): Sólido branco (pó), rendimento: 33%, Temperaturas de Transição (°C): (Aquecimento) Cr 131 CrX 204 Iso/ (Resfriamento) Iso 180 Cr. RMN de  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  9,01 (t,  $J = 1,7$  Hz, 1H); 8,48 (dd,  $J = 7,8$  Hz, 1,8 Hz, 2H); 7,82 – 7,65 (m, 4H); 7,33 –

7,26 (m, 4H); 4,86 – 4,69 (m, 2H); 3,41 (dd,  $J = 16,4$  Hz,  $10,4$  Hz, 2H); 2,98 (dd,  $J = 16,4$  Hz,  $8,2$  Hz, 2H); 1,91 – 1,74 (m, 2H); 1,71 – 1,56 (m, 2H); 1,28 (s, 24H); 1,05 – 0,78 (m, 6H). RMN de  $^{13}\text{C}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  164,07; 155,71; 151,93; 135,29; 131,97; 130,25; 129,38; 128,20; 128,05; 122,12; 81,92; 49,32; 40,11; 35,50; 34,11; 32,00; 29,64; 29,62; 29,37; 25,78; 25,67; 25,09; 22,81; 14,25.



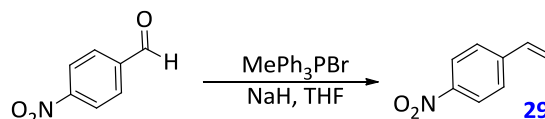
Dados do bis(4-(5-hexylisoxazol-3-il)fenil) isoftalato (**27a**): Sólido branco perolado, (acetinado), rendimento: 25%, PF:  $163,5$  ( $T_{\text{pico}}$ ). RMN de  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  9,03 (td,  $J = 1,8$  Hz,  $0,6$  Hz, 1H); 8,48 (dd,  $J = 7,8$  Hz,  $1,8$  Hz, 2H); 7,93 – 7,84 (m, 4H); 7,70 (td,  $J = 7,8$  Hz,  $0,6$  Hz, 1H); 7,39 – 7,30 (m, 4H); 6,29 (s, 2H); 2,80 (t,  $J = 7,5$  Hz, 4H); 1,85 – 1,66 (m, 4H); 1,50 – 1,21 (m, 12H); 0,97 – 0,80 (m, 6H). RMN de  $^{13}\text{C}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  174,68; 164,05; 161,60; 151,92; 135,22; 131,92; 130,26; 129,33; 128,19; 127,65; 122,24; 98,86; 31,54; 28,88; 27,62; 26,93; 22,61; 14,15.



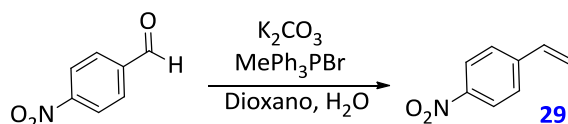
Dados do bis(4-(5-octilisoxazol-3-il)fenil) isoftalato (**27b**): Sólido branco perolado (acetinado), rendimento: 42%, PF:  $157^\circ\text{C}$  ( $T_{\text{pico}}$ ). RMN de  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  9,04 (td,  $J = 1,8$  Hz,  $0,6$  Hz, 1H); 8,49 (dd,  $J = 7,8$  Hz,  $1,8$  Hz, 2H); 7,95 – 7,83 (m, 4H); 7,72 (td,  $J = 7,8$  Hz,  $0,6$  Hz, 1H); 7,41 – 7,32 (m, 4H); 6,30 (s, 2H); 2,80 (t,  $J = 7,5$  Hz, 4H); 1,76 (p,  $J = 7,5$  Hz, 4H); 1,54 – 1,17 (m, 20H); 0,99 – 0,76 (m, 6H). RMN de  $^{13}\text{C}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  174,73; 164,11; 161,65; 151,95; 135,27; 131,98; 130,31; 129,37; 128,24; 127,70; 122,28; 98,90; 31,96; 29,36; 29,29; 29,26; 27,70; 26,98; 22,79; 14,24.

## SÍNTESE DOS COMPOSTOS DO CAPÍTULO 4

### Reação de Olefinação de Wittig



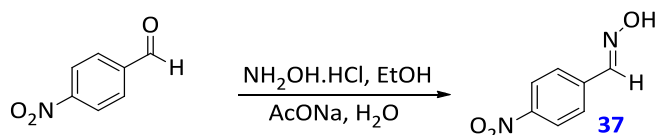
**Procedimento 1** (Síntese do composto **29**): Em um balão bitubulado, flambado e sob atmosfera inerte, foi adicionado o hidreto de sódio (NaH 60% em óleo mineral – 2 mmol) e pouca quantidade de hexano (suficiente para lavar o óleo mineral do NaH). Deixou-se agitando aproximadamente por 15 minutos, esperou-se decantar o sólido e o solvente foi removido com o uso de uma pipeta. Após, adicionou-se o THF seco (5 mL), o *p*-nitrobenzaldeído (1 mmol) e o brometo de metiltrifenilfosfônio (1 mmol), observando-se coloração violeta intensa na solução após a adição do último reagente. Deixou-se agitando por aproximadamente 48 horas. Após agitação à temperatura ambiente foram adicionados 5 mL de éter etílico e a mistura foi vertida em 5 mL de água destilada gelada, sendo extraída com éter etílico (4 x 5 mL). A fase orgânica foi seca com sulfato de magnésio (MgSO<sub>4</sub>) e o solvente evaporado. O produto foi purificado por cromatografia em coluna com uma solução 2% (v/v) de acetato de etila em hexano, obtendo-se um óleo alaranjado (24%).



**Procedimento 2** (Síntese do composto **29**): Em um balão monotubulado dissolveu-se em 12 mL de dioxano, o *p*-nitrobenzaldeído (1 mmol), o brometo de metiltrifenilfosfônio (3 mmol), o carbonato de potássio (K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> – 3 mmol) e 1 mL de água. A mistura foi refluxada por 32 horas. Logo após o término da reação colocou-se a mistura num funil de decantação e adicionou-se 8 mL de água, sendo a fase orgânica extraída com diclorometano (3 x 15 mL). A fase orgânica foi seca com sulfato de magnésio e o diclorometano evaporado. O produto foi purificado por cromatografia em coluna com acetato de etila/hexano (2:98) obtendo-se um óleo alaranjado (86%).

Dados do 4-nitroestireno (**29**): Óleo amarelo. RMN de <sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 8,24 – 8,09 (m, 2H); 7,63 – 7,37 (m, 2H); 6,77 (dd, *J* = 17,6 Hz, 10,9 Hz, 1H); 5,92 (d, *J* = 17,6 Hz, 1H); 5,49 (d, *J* = 10,9 Hz, 1H), RMN de <sup>13</sup>C (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 143,94; 135,07; 126,92; 124,04; 118,72.

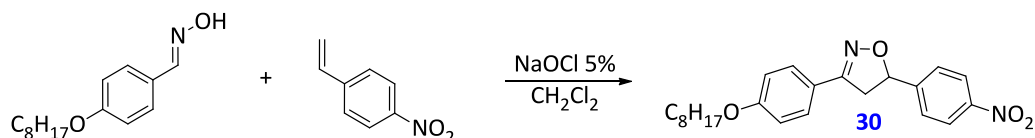
### Reação de Oximação



**Procedimento** (Síntese do composto **37**): Procedimento 1 da reação de oximação dos composto **4a-e**.

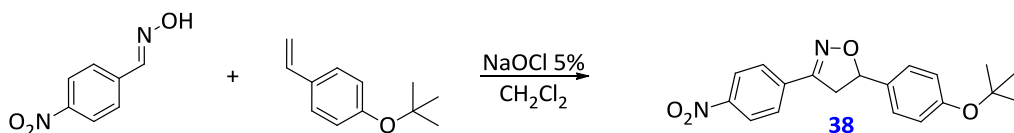
Dados da (E)-4-nitrobenzaldeídoxima (**37**): Sólido cristalino bege; rendimento: 99%; PF: 127-129°C; RMN de  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 8,25 (m, 2H); 8,21 (s, 1H); 8,11 (s, 1H); 7,76 (m, 2H); RMN de  $^{13}\text{C}$  (75,5 MHz,  $\text{CDCl}_3/\text{DMSO } d^6$ )  $\delta$  = 147,7; 146,8; 139,0; 127,1; 123,6.

### Reação de Cicloadição [3+2] 1,3-Dipolar



**Procedimento** (Síntese do composto **30**): Procedimento 2 da reação de cicloadição dos compostos **22a-b**.

Dados da 5-(4-(octilóxi)fenil)-3-(4-(nitro)fenil)isoxazolina (**30**): Sólido amarelo, rendimento: 43%, PF: 69-71°C. RMN de  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  8,32 – 8,13 (m, 2H); 7,66 – 7,47 (m, 4H); 6,97 – 6,83 (m, 2H); 5,80 (dd,  $J$  = 11,1 Hz, 7,4 Hz, 1H); 3,98 (t,  $J$  = 6,6 Hz, 2H); 3,86 (dd,  $J$  = 16,5 Hz, 11,1 Hz, 1H); 3,28 (dd,  $J$  = 16,5 Hz, 7,4 Hz, 1H); 1,88 – 1,73 (m, 2H); 1,52 – 1,20 (m, 10H); 0,97 – 0,82 (m, 3H). RMN de  $^{13}\text{C}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  161,15; 155,71; 148,67; 147,84; 128,48; 126,73; 124,16; 121,16; 114,91; 80,98; 68,33; 43,82; 31,92; 29,45; 29,34; 29,27; 26,12; 22,77; 14,22.



**Procedimento** (Síntese do composto **38**): Procedimento 2 da reação de cicloadição dos compostos **22a-b**.

Dados da 5-(4-(*tert*-butóxi)fenil)-3-(4-(nitro)fenil)isoxazolina (**38**): Sólido amarelo claro; rendimento: 40%; PF: 142-144°C; RMN de  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 8,26 (m, 2H); 7,86 (m, 2H); 7,28 (m, 2H); 7,50 (m, 2H); 5,79 (dd, 1H,  $^3J_{cis}$  = 11,1 Hz,  $^3J_{trans}$  = 8,7 Hz); 3,77 (dd, 1H,  $^2J_{gem}$  = 16,8 Hz,  $^3J_{cis}$  = 11,1 Hz); 3,38 (dd, 1H,  $^2J_{gem}$  = 16,8 Hz,  $^3J_{trans}$  = 8,7 Hz); 1,34 (s, 9H); RMN de  $^{13}\text{C}$  (75,5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 155,8; 154,7; 148,4; 135,6; 134,5; 127,3; 126,6; 124,3; 124,0; 83,6; 78,8; 42,2; 28,8.





82,81; 39,36; 35,04; 27,59; 22,56; 14,02.

Dados da 5-hexil-3-(4-nitrofenil)isoxazolina (**52b**): Sólido bege, rendimento: 53%, PF: 66-67,5°C. RMN de  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  8,30 – 8,19 (m, 2H); 7,87 – 7,78 (m, 2H); 4,83 (dddd,  $J = 10,5$  Hz, 8,4 Hz, 6,9 Hz, 6,0 Hz, 1H); 3,41 (dd,  $J = 16,5$  Hz, 10,5 Hz, 1H); 2,98 (dd,  $J = 16,5$  Hz, 8,4 Hz, 1H); 1,91 – 1,73 (m, 1H); 1,74 – 1,58 (m, 1H); 1,58 – 1,20 (m, 8H); 0,99 – 0,80 (m, 3H). RMN de  $^{13}\text{C}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  154,98; 148,37; 136,15; 127,30; 124,01; 82,84; 39,39; 35,38; 31,77; 29,14; 25,47; 22,63; 14,13.

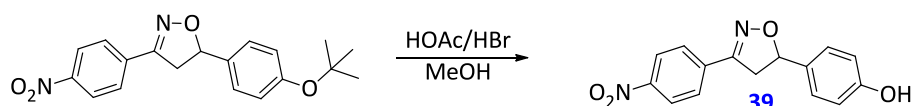
Dados da 3-(4-nitrofenil)-5-octilisoxazolina (**52c**): Sólido bege, rendimento: 50%, PF: 74,9-77,5°C. RMN de  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  8,33 – 8,15 (m, 2H); 7,90 – 7,72 (m, 2H); 4,82 (dddd,  $J = 10,5$  Hz, 8,4 Hz, 6,9 Hz, 6,0 Hz, 1H); 3,41 (dd,  $J = 16,5$  Hz, 10,5 Hz, 1H); 2,98 (dd,  $J = 16,5$  Hz, 8,4 Hz, 1H); 1,93 – 1,72 (m, 1H); 1,74 – 1,56 (m, 1H); 1,56 – 1,15 (m, 12H); 0,98 – 0,76 (m, 3H). RMN de  $^{13}\text{C}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  154,98; 148,39; 136,16; 127,31; 124,03; 82,86; 39,40; 35,39; 31,93; 29,56; 29,50; 29,29; 25,52; 22,74; 14,19.

Dados da 5-dodecil-3-(4-nitrofenil)isoxazolina (**52d**): Sólido bege, rendimento: 58%, PF: 90-91,3°C. RMN de  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  8,29 – 8,18 (m, 2H); 7,87 – 7,76 (m, 2H); 4,82 (dddd,  $J = 10,5$  Hz, 8,4 Hz, 6,9 Hz, 5,9 Hz, 1H); 3,41 (dd,  $J = 16,5$  Hz, 10,5 Hz, 1H); 2,98 (dd,  $J = 16,5$  Hz, 8,4 Hz, 1H); 1,90 – 1,73 (m, 1H); 1,74 – 1,56 (m, 1H); 1,56 – 1,14 (m, 20H); 0,94 – 0,78 (m, 3H). RMN de  $^{13}\text{C}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  154,98; 148,40; 136,17; 127,32; 124,04; 82,87; 39,42; 35,41; 32,02; 29,76; 29,74; 29,65; 29,61; 29,52; 29,46; 25,54; 22,79; 14,22.

Dados da 3-(4-nitrofenil)-5-(perfluorobutil)isoxazolina (**59a**): Sólido branco (agulhas), rendimento: 54%, PF: 128-131°C. RMN de  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  8,36 – 8,24 (m, 2H); 7,95 – 7,80 (m, 2H); 5,43 – 5,21 (m, 1H); 3,76 – 3,63 (m, 2H). RMN de  $^{13}\text{C}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  154,83; 149,18; 133,86; 127,94; 124,32; 35,60.

Dados da 3-(4-nitrofenil)-5-(perfluorooctil)isoxazolina (**59b**): Sólido branco (lã de vidro), rendimento: 41%, PF: 151,5-153,2°C. RMN de  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  8,39 – 8,25 (m, 2H); 7,96 – 7,81 (m, 2H); 5,40 – 5,22 (m, 1H); 3,77 – 3,62 (m, 2H).

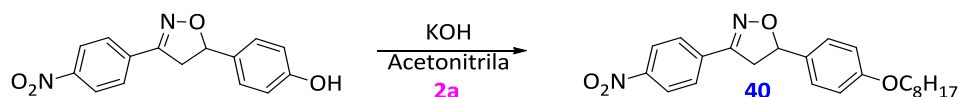
### Reação de Desproteção



**Procedimento** (Síntese do composto **39**): Procedimento 1 da reação de desproteção dos compostos **7a-d**.

Dados do 4-(3-(4-nitrofenil)-isoxazolin-5-il)fenol (**39**): Sólido amarelo pálido, rendimento: 92%, PF: 193,5-196,6°C. RMN de  $^1\text{H}$  (400 MHz, Acetona- $d_6$ )  $\delta$  8,37 – 8,25 (m, 2H); 8,10 – 7,92 (m, 2H); 7,35 – 7,23 (m, 2H); 6,95 – 6,79 (m, 2H); 5,77 (dd,  $J$  = 11,0 Hz, 9,3 Hz, 1H); 3,91 (dd,  $J$  = 17,0 Hz, 11,0 Hz, 1H); 3,48 (dd,  $J$  = 17,1 Hz, 9,3 Hz, 1H); 2,95 (s, 1H). RMN de  $^{13}\text{C}$  (101 MHz, acetona- $d_6$ )  $\delta$  158,59; 156,14; 149,25; 137,18; 132,12; 128,69; 128,44; 124,68; 116,30; 84,75; 42,31.

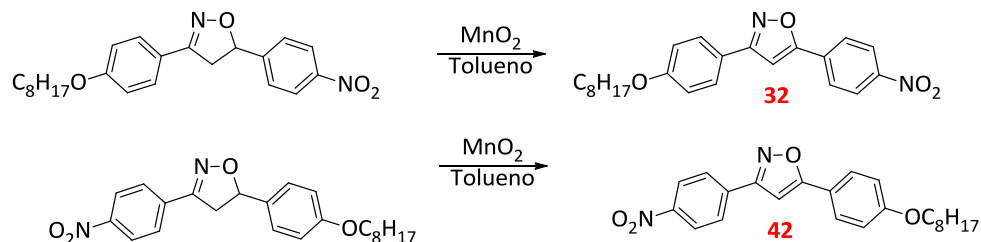
### Reação de Alquilação



**Procedimento** (Síntese do composto **40**): Procedimento da reação de alquilação dos compostos **3a-e**.

Dados da 3-(4-nitrofenil)-5-(4-(octilóxi)fenil)isoxazolina (**40**): Sólido bege, rendimento: 11%. RMN de  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  8,34 – 8,19 (m, 2H); 7,92 – 7,79 (m, 2H); 7,40 – 7,24 (m, 2H); 6,97 – 6,86 (m, 2H); 5,77 (dd,  $J$  = 11,0 Hz, 8,8 Hz, 1H); 3,95 (t,  $J$  = 6,6 Hz, 2H); 3,75 (dd,  $J$  = 16,7 Hz, 11,0 Hz, 1H); 3,35 (dd,  $J$  = 16,7 Hz, 8,9 Hz, 1H); 1,87 – 1,69 (m, 2H); 1,52 – 1,19 (m, 10H); 0,95 – 0,79 (m, 3H). RMN de  $^{13}\text{C}$  (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  159,53; 154,86; 148,48; 135,81; 131,73; 127,46; 124,08; 114,90; 83,81; 68,21; 42,21; 31,89; 29,43; 29,31; 29,30; 26,11; 22,74; 14,19. (1 sinal aromático sobreposto).

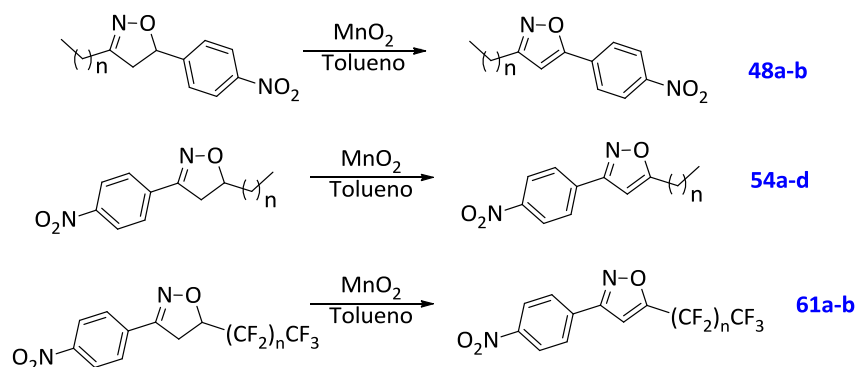
### Reação de Oxidação



**Procedimento** (Síntese dos compostos **32** e **42**): Procedimento 1 da reação de oxidação dos compostos **8a-b**.

Dados do 5-(4-nitrofenil)-3-(4-(octilóxi)fenil)isoxazol (**32**): Sólido bege perolado, rendimento: 61%, temperaturas de transição (°C): (Resfriamento) Iso 198 SmA 116 CrE. RMN de  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  8,42 – 8,27 (m, 2H); 8,07 – 7,92 (m, 2H); 7,86 – 7,72 (m, 2H); 7,06 – 6,98 (m, 2H); 6,95 (s, 1H); 4,02 (t,  $J$  = 6,6 Hz, 2H); 1,94 – 1,68 (m, 2H); 1,53 – 1,21 (m, 10H); 0,95 – 0,84 (m, 3H). RMN de  $^{13}\text{C}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  167,58; 163,07; 161,06; 148,50; 133,02; 128,30; 126,62; 124,49; 120,71; 115,08; 100,00; 68,33; 31,94; 29,48; 29,36; 29,32; 26,15; 22,78; 14,22.

Dados do 3-(4-nitrofenil)-5-(4-(octilóxi)fenil)isoxazol (**42**): Sólido bege perolado, rendimento: 70%, temperaturas de transição (°C): (Aquecimento) Cr 79 Cr1 101 Cr2 130 SmA 206 Iso. RMN de  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  8,43 – 8,23 (m, 2H); 8,15 – 7,85 (m, 2H); 7,88 – 7,60 (m, 2H); 7,09 – 6,90 (m, 2H); 6,75 (s, 1H); 4,01 (t,  $J$  = 6,6 Hz, 2H); 1,89 – 1,73 (m, 2H); 1,56 – 1,21 (m, 10H); 0,98 – 0,78 (m, 3H). RMN de  $^{13}\text{C}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  171,61; 161,21; 161,16; 148,69; 135,52; 127,58; 124,27; 119,51; 115,11; 96,05; 68,38; 31,93; 29,47; 29,35; 29,27; 26,13; 22,78; 14,23.



**Procedimento** (Síntese dos compostos **48a-b**, **54a-d**, **61a-b**): Procedimento 2 da reação de oxidação dos compostos **17a-b**.

Dados do 3-hexil-5-(4-nitrofenil)isoxazol (**48a**): Sólido bege perolado, rendimento: 86%, PF: 75-82°C. RMN de  $^1\text{H}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  8,35 – 8,18 (m, 2H); 7,98 – 7,82 (m, 2H); 6,56 (s, 1H); 2,69 (t,  $J$  = 7,7 Hz, 2H); 1,68 (p,  $J$  = 7,6 Hz, 2H); 1,47 – 1,09 (m, 6H); 0,97 – 0,74 (m, 3H). RMN de  $^{13}\text{C}$  (126 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  166,87; 165,11; 148,25; 133,07; 126,45; 124,30; 101,92; 31,47; 28,85; 28,23; 26,06; 22,51; 14,03.

Dados do 5-(4-nitrofenil)-3-octilisoxazol (**48b**): Sólido bege perolado, rendimento: 77%, PF: 77-79°C. RMN de  $^1\text{H}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  8,36 – 8,18 (m, 2H); 7,99 – 7,81 (m, 2H); 6,56 (s, 1H); 2,70 (t,  $J = 7,7$  Hz, 2H); 1,69 (p,  $J = 7,6$  Hz, 2H); 1,46 – 1,12 (m, 10H); 0,84 (t,  $J = 6,9$  Hz, 3H). RMN de  $^{13}\text{C}$  (126 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  166,89; 165,13; 148,28; 133,09; 126,47; 124,32; 101,94; 31,84; 29,27; 28,30; 26,09; 22,67; 14,10.

Dados do 5-butil-3-(4-nitrofenil)isoxazol (**54a**): Sólido branco perolado, rendimento: 46%, PF: 68-69°C. RMN de  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  8,38 – 8,22 (m, 2H); 8,05 – 7,89 (m, 2H); 6,36 (t,  $J = 0,8$  Hz, 1H); 2,83 (t,  $J = 7,6$  Hz, 2H); 1,83 – 1,68 (m, 2H); 1,57 – 1,32 (m, 2H); 0,97 (t,  $J = 7,3$  Hz, 3H). RMN de  $^{13}\text{C}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  175,58; 160,63; 148,67; 135,71; 127,69; 124,26; 99,06; 29,67; 26,64; 22,31; 13,79.

Dados do 5-hexil-3-(4-nitrofenil)isoxazol (**54b**): Sólido branco perolado, rendimento: 57%, PF: 70-71,4°C. RMN de  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  8,39 – 8,21 (m, 2H); 8,05 – 7,89 (m, 2H); 6,36 (s, 1H); 2,82 (t,  $J = 7,6$  Hz, 2H); 1,75 (p,  $J = 7,6$  Hz, 2H); 1,48 – 1,22 (m, 6H); 0,96 – 0,83 (m, 3H). RMN de  $^{13}\text{C}$  (126 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  175,54; 160,53; 148,56; 135,64; 127,61; 124,16; 99,01; 31,45; 28,81; 27,52; 26,86; 22,54; 14,08.

Dados do 3-(4-nitrofenil)-5-octilisoxazol (**54c**): Sólido branco perolado, rendimento: 53%, PF: 76-79°C. RMN de  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  8,38 – 8,21 (m, 2H); 8,08 – 7,86 (m, 2H); 6,36 (s, 1H); 2,82 (t,  $J = 7,6$  Hz, 2H); 1,84 – 1,68 (m, 2H); 1,51 – 1,14 (m, 10H); 0,95 – 0,84 (m, 3H). RMN de  $^{13}\text{C}$  (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  175,60; 160,60; 148,63; 135,69; 127,67; 124,24; 99,04; 31,91; 29,29; 29,23; 29,20; 27,62; 26,93; 22,75; 14,19.

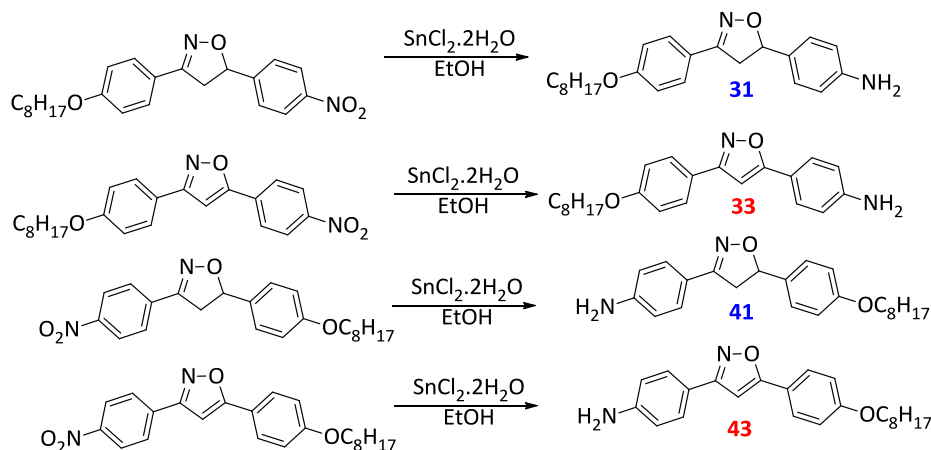
Dados do 5-dodecil-3-(4-nitrofenil)isoxazol (**54d**): Sólido branco perolado, rendimento: 50%, PF: 91,7-93,4. RMN de  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  8,37 – 8,26 (m, 2H); 8,07 – 7,89 (m, 2H); 6,36 (s, 1H); 2,82 (t,  $J = 7,6$  Hz, 2H); 1,76 (p,  $J = 7,6$  Hz, 2H); 1,48 – 1,18 (m, 18H); 0,97 – 0,75 (m, 3H). RMN de  $^{13}\text{C}$  (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  175,60; 160,59; 148,64; 135,69; 127,67; 124,24; 99,04; 32,03; 29,76; 29,74; 29,71; 29,57; 29,46; 29,34; 29,20; 27,62; 26,93; 22,80; 14,23.

Dados do 3-(4-nitrofenil)-5-(perfluorobutil)isoxazol (**61a**): Sólido branco perolado, rendimento: 92%, PF: 104,4-107°C. RMN de  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$

8,49 – 8,28 (m, 2H); 8,15 – 7,96 (m, 2H); 7,15 (t,  $J = 0,9$  Hz, 1H).

Dados do 3-(4-nitrofenil)-5-(perfluorooctil)isoxazol (**61b**): Sólido branco perolado, rendimento: 70%, PF: 141-143°C. RMN de  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  8,45 – 8,33 (m, 2H); 8,12 – 7,98 (m, 2H); 7,15 (s, 1H).

### Reação de Redução do Grupo Nitro



**Procedimento** (Síntese dos compostos **31**, **33**, **41**, **43**, **47a-b**, **49a-b**, **53a-d**, **55a-d**, **60a-b**, **62a-b**): Em um balão adaptado com condensador foram adicionados o composto nitro (1 mmol), o cloreto de estanho dihidratado ( $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  – 5 mmol) e o etanol absoluto (80 mL). A mistura foi deixada sob refluxo por aproximadamente 2 horas. À se adicionou bicarbonato de sódio ( $\text{NaHCO}_3$ ) até pH de aproximadamente 7-8, deixando-se sob agitação por mais 1 hora. O produto foi extraído com diclorometano (3 x 50 mL), seco e concentrado.

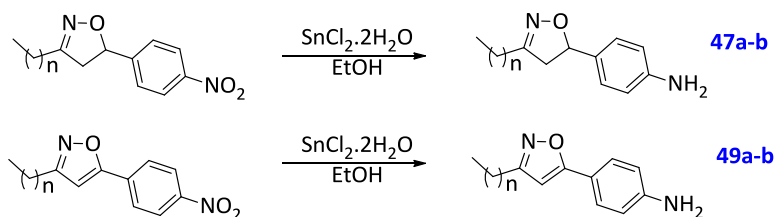
Dados da 4-(3-(4-(octilóxi)fenil)-isoxazolin-5-il)anilina (**31**): Sólido bege escuro, rendimento: 50%, PF: 106-111°C. RMN de  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7,73 – 7,49 (m, 2H); 7,24 – 7,11 (m, 2H); 7,03 – 6,83 (m, 2H); 6,76 – 6,54 (m, 2H); 5,58 (dd,  $J = 10,7$  Hz, 8,8 Hz, 1H); 3,98 (t,  $J = 6,6$  Hz, 2H); 3,81 – 3,54 (m, 3H); 3,28 (dd,  $J = 16,6$  Hz, 8,8 Hz, 1H); 1,90 – 1,66 (m, 2H); 1,55 – 1,24 (m, 10H); 1,01 – 0,77 (m, 3H). RMN de  $^{13}\text{C}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  160,69; 156,04; 146,67; 130,58; 128,27; 127,53; 122,14; 115,20; 114,74; 82,69; 68,24; 43,04; 31,91; 29,44; 29,33; 29,28; 26,11; 22,76; 14,21.

Dados da 4-(3-(4-(octilóxi)fenil)-isoxazol-5-il)anilina (**33**): Sólido alaranjado, rendimento: 66%, temperaturas de transição (°C): (Resfriamento) Iso (116) SmA 110 Cr. RMN de  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7,84 – 7,72 (m, 2H); 7,72 – 7,52 (m, 2H); 7,04 – 6,91 (m, 2H); 6,81 – 6,65 (m, 2H); 6,57 (s, 1H); 4,06

– 3,82 (m, 4H); 1,89 – 1,72 (m, 2H); 1,55 – 1,19 (m, 10H); 1,00 – 0,71 (m, 3H). RMN de  $^{13}\text{C}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  170,77; 162,64; 160,62; 148,40; 128,25; 127,49; 121,89; 118,17; 114,98; 114,92; 95,07; 68,28; 31,96; 29,50; 29,38; 29,37; 26,18; 22,80; 14,24.

Dados da 4-(5-(4-(octilóxi)fenil)-isoxazolin-3-il)anilina (**41**): Sólido bege escuro, rendimento: 83%. RMN de  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7,56 – 7,42 (m, 2H); 7,38 – 7,24 (m, 2H); 6,93 – 6,80 (m, 2H); 6,72 – 6,61 (m, 2H); 5,61 (dd,  $J$  = 10,7 Hz, 8,5 Hz, 1H); 4,06 – 3,80 (m, 4H); 3,67 (dd,  $J$  = 16,5 Hz, 10,7 Hz, 1H); 3,27 (dd,  $J$  = 16,5 Hz, 8,5 Hz, 1H); 1,85 – 1,69 (m, 2H); 1,53 – 1,16 (m, 10H); 0,94 – 0,81 (m, 3H). RMN de  $^{13}\text{C}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  159,23; 156,23; 148,36; 133,01; 128,36; 127,49; 119,76; 114,85; 114,79; 82,13; 68,23; 43,41; 31,95; 29,49; 29,38; 26,17; 22,80; 14,24.

Dados da 4-(5-(4-(octilóxi)fenil)-isoxazol-3-il)anilina (**43**): Sólido alaranjado, rendimento: 65%, temperaturas de transição ( $^{\circ}\text{C}$ ): (Resfriamento) Iso 107 N 85 Cr. RMN de  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7,80 – 7,58 (m, 4H); 7,07 – 6,87 (m, 2H); 6,80 – 6,68 (m, 2H); 6,61 (s, 1H); 4,00 (t,  $J$  = 6,6 Hz, 2H); 3,89 (s, 2H); 1,90 – 1,70 (m, 2H); 1,54 – 1,17 (m, 10H); 1,00 – 0,78 (m, 3H). RMN de  $^{13}\text{C}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  170,02; 162,92; 160,72; 148,19; 128,18; 127,45; 120,41; 119,45; 115,09; 114,97; 95,79; 68,31; 31,94; 29,48; 29,36; 29,31; 26,15; 22,79; 14,23.



Dados da 4-(3-hexylisoxazolin-5-il)anilina (**47a**): Óleo âmbar viscoso, rendimento: 80%. RMN de  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7,16 – 7,07 (m, 2H); 6,69 – 6,61 (m, 2H); 5,42 (dd,  $J$  = 10,6 Hz, 8,6 Hz, 1H); 3,68 (s, 2H); 3,25 (dd,  $J$  = 16,9 Hz, 10,6 Hz, 1H); 2,87 (dd,  $J$  = 17,0 Hz, 8,7 Hz, 1H); 2,37 (t,  $J$  = 7,6 Hz, 2H); 1,62 – 1,50 (m, 2H); 1,42 – 1,16 (m, 6H); 0,96 – 0,79 (m, 3H). RMN de  $^{13}\text{C}$  (126 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  158,80; 146,52; 130,40; 127,07; 114,94; 81,44; 44,70; 31,35; 28,80; 27,68; 26,26; 22,41; 13,96.

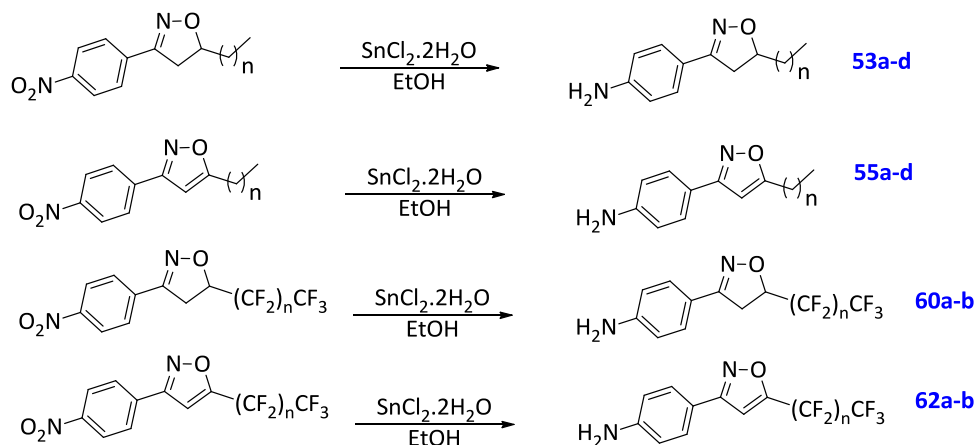
Dados da 4-(3-octylisoxazolin-5-il)anilina (**47b**): Óleo âmbar viscoso, rendimento: 96%. RMN de  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7,21 – 7,07 (m, 2H); 6,75 –



6,62 (m, 2H); 5,42 (dd,  $J = 10,6$  Hz,  $8,6$  Hz, 1H); 3,68 (s, 2H); 3,25 (dd,  $J = 17,0$  Hz,  $10,6$  Hz, 1H); 2,87 (dd,  $J = 17,0$  Hz,  $8,7$  Hz, 1H); 2,37 (t,  $J = 7,7$  Hz, 2H); 1,63 – 1,47 (m, 2H); 1,46 – 1,13 (m, 10); 0,94 – 0,83 (m, 3H). RMN de  $^{13}\text{C}$  (126 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  158,78; 146,51; 130,41; 127,07; 114,94; 81,44; 44,71; 31,71; 29,14; 29,13; 29,06; 27,69; 26,31; 22,56; 14,03.

Dados da 4-(3-hexilisoxazol-5-il)anilina (**49a**): Sólido alaranjado, rendimento: 84%, PF: 79-82°C. RMN de  $^1\text{H}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7,63 – 7,47 (m, 2H); 6,79 – 6,59 (m, 2H); 6,15 (s, 1H); 3,98 (s, 2H); 2,65 (t,  $J = 7,7$  Hz, 2H); 1,67 (p,  $J = 7,6$  Hz, 2H); 1,44 – 1,20 (m, 6H); 1,02 – 0,75 (m, 3H). RMN de  $^{13}\text{C}$  (126 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  170,06; 164,66; 148,33; 127,24; 117,96; 114,80; 96,75; 31,55; 28,93; 28,40; 26,16; 22,56; 14,09.

Dados da 4-(3-octilisoxazol-5-il)anilina (**49b**): Sólido alaranjado, rendimento: 85%, PF: 76-84°C. RMN de  $^1\text{H}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7,64 – 7,46 (m, 2H); 6,76 – 6,58 (m, 2H); 6,15 (s, 1H); 3,98 (s, 2H); 2,65 (t,  $J = 7,7$  Hz, 2H); 1,67 (p,  $J = 7,6$  Hz, 2H); 1,48 – 1,09 (m, 10H); 0,87 (t,  $J = 6,6$  Hz, 3H). RMN de  $^{13}\text{C}$  (126 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  170,06; 164,66; 148,32; 127,24; 117,98; 114,81; 96,77; 31,87; 29,33; 29,28; 29,21; 28,44; 26,17; 22,69; 14,14.



Dados da 4-(5-butilisoxazolin-3-il)anilina (**53a**): Sólido âmbar cristalino, rendimento: 93%, PF: 54-60°C. RMN de  $^1\text{H}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7,50 – 7,38 (m, 2H); 6,74 – 6,56 (m, 2H); 4,64 (dddd,  $J = 10,2$  Hz,  $8,1$  Hz,  $6,9$  Hz,  $6,1$  Hz, 1H); 3,89 (s, 2H); 3,31 (dd,  $J = 16,3$  Hz,  $10,2$  Hz, 1H); 2,89 (dd,  $J = 16,3$  Hz,  $8,2$  Hz, 1H); 1,84 – 1,71 (m, 1H); 1,66 – 1,51 (m, 1H); 1,51 – 1,28 (m, 4H); 0,94 – 0,85 (m, 3H). RMN de  $^{13}\text{C}$  (126 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  156,44; 148,29; 128,10; 119,87; 114,73; 80,92; 40,35; 35,06; 27,80; 22,63; 14,07.

Dados da 4-(5-hexilisoxazolin-3-il)anilina (**53b**): Sólido âmbar cristalino,

rendimento: 93%, PF: 87,5-88,3°C. RMN de  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7,55 – 7,38 (m, 2H); 6,69 – 6,56 (m, 2H); 4,63 (dddd,  $J = 10,1$  Hz, 8,2 Hz, 6,9 Hz, 5,9 Hz, 1H); 3,95 (s, 2H); 3,31 (dd,  $J = 16,3$  Hz, 10,1 Hz, 1H); 2,88 (dd,  $J = 16,3$  Hz, 8,2 Hz, 1H); 1,84 – 1,70 (m, 1H); 1,70 – 1,53 (m, 1H); 1,53 – 1,21 (m, 8H); 0,95 – 0,80 (m, 3H). RMN de  $^{13}\text{C}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  156,41; 148,32; 128,04; 119,73; 114,66; 80,88; 40,31; 35,34; 31,75; 29,16; 25,59; 22,58; 14,09.

Dados da 4-(5-octilisoxazolin-3-il)anilina (**53c**): Sólido âmbar cristalino, rendimento: 99%, PF: 97,3-99,2°C. RMN de  $^1\text{H}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7,54 – 7,35 (m, 2H); 6,75 – 6,57 (m, 2H); 4,64 (dddd,  $J = 10,2$  Hz, 8,2 Hz, 6,9 Hz, 6,1 Hz, 1H); 3,91 (s, 2H); 3,32 (dd,  $J = 16,2$  Hz, 10,2 Hz, 1H); 2,89 (dd,  $J = 16,3$  Hz, 8,2 Hz, 1H); 1,84 – 1,72 (m, 1H); 1,63 – 1,52 (m, 1H); 1,51 – 1,19 (m, 12H); 0,94 – 0,83 (m, 3H). RMN de  $^{13}\text{C}$  (126 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  156,42; 148,25; 128,13; 119,96; 114,75; 80,97; 40,38; 35,41; 31,94; 29,58; 29,31; 25,71; 22,74; 14,19.

Dados da 4-(5-dodecilisoxazolin-3-il)anilina (**53d**): Sólido âmbar cristalino, rendimento: 99%, PF: 98,6-103,3°C. RMN de  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7,52 – 7,38 (m, 2H); 6,73 – 6,58 (m, 2H); 4,65 (dddd,  $J = 10,1$  Hz, 8,2 Hz, 6,8 Hz, 5,9 Hz, 1H); 3,89 (s, 2H); 3,32 (dd,  $J = 16,3$  Hz, 10,2 Hz, 1H); 2,90 (dd,  $J = 16,3$  Hz, 8,2 Hz, 1H); 1,94 – 1,67 (m, 1H); 1,67 – 1,55 (m, 1H); 1,55 – 1,17 (m, 20H); 0,98 – 0,77 (m, 3H). RMN de  $^{13}\text{C}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  156,42; 148,27; 128,11; 119,91; 114,73; 80,95; 40,36; 35,40; 31,99; 29,74; 29,71; 29,64; 29,62; 29,57; 29,43; 25,70; 22,76; 14,20.

Dados da 4-(5-butilisoxazol-3-il)anilina (**55a**): Sólido alaranjado, rendimento: 86%, PF: 64-67°C. RMN de  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7,70 – 7,52 (m, 2H); 6,80 – 6,63 (m, 2H); 6,18 (t,  $J = 0,8$  Hz, 1H); 3,86 (s, 2H); 2,76 (td,  $J = 7,6$ , 0,8 Hz, 2H); 1,86 – 1,56 (m, 2H); 1,57 – 1,29 (m, 2H); 0,95 (t,  $J = 7,3$  Hz, 3H). RMN de  $^{13}\text{C}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  173,81; 162,34; 148,04; 128,12; 119,66; 115,08; 98,45; 29,75; 26,61; 22,33; 13,84.

Dados da 4-(5-hexilisoxazol-3-il)anilina (**55b**): Sólido bege escuro, rendimento: 90%, PF: 62-63,5°C. RMN de  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7,67 – 7,51 (m, 2H); 6,81 – 6,63 (m, 2H); 6,18 (s, 1H); 3,83 (s, 2H); 2,75 (t,  $J = 7,6$  Hz, 2H); 1,72 (p,  $J = 7,6$  Hz, 2H); 1,48 – 1,20 (m, 6H); 0,99 – 0,77 (m, 3H). RMN de  $^{13}\text{C}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  173,84; 162,33; 148,04; 128,12; 119,67; 115,08; 98,44; 31,58; 28,91; 27,66; 26,93; 22,64; 14,17.

Dados da 4-(5-octilisoxazol-3-il)anilina (**55c**): Sólido alaranjado, rendimento: 81%, PF: 63,7-66,6°C. RMN de  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7,65 – 7,53 (m, 2H); 6,77 – 6,64 (m, 2H); 6,18 (s, 1H); 3,88 (s, 2H); 2,74 (t,  $J = 7,6$  Hz, 2H); 1,71 (p,  $J = 7,5$  Hz, 2H); 1,51 – 1,16 (m, 10H); 0,96 – 0,79 (m, 3H). RMN de  $^{13}\text{C}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  173,81; 162,30; 148,08; 128,07; 119,54; 115,03; 98,41; 31,91; 29,31; 29,24; 29,21; 27,65; 26,88; 22,74; 14,19.

Dados da 4-(5-dodecilisoxazol-3-il)anilina (**55d**): Sólido amarelo pálido, rendimento: 89%, PF: 68-74,8°C. RMN de  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7,67 – 7,51 (m, 2H); 6,80 – 6,64 (m, 2H); 6,18 (s, 1H); 2,75 (t,  $J = 7,6$  Hz, 2H); 1,72 (p,  $J = 7,5$  Hz, 2H); 1,49 – 1,16 (m, 18H); 0,88 (t,  $J = 6,5$  Hz, 3H). RMN de  $^{13}\text{C}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  173,79; 162,27; 148,09; 128,03; 119,42; 115,00; 98,39; 32,00; 29,73; 29,71; 29,70; 29,57; 29,44; 29,34; 29,19; 27,63; 26,85; 22,77; 14,21.

Dados da 4-(5-(perfluorobutil)isoxazolin-3-il)anilina (**60a**): Sólido alaranjado, rendimento: 95%, PF: 112-121°C. RMN de  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7,55 – 7,41 (m, 2H); 6,75 – 6,62 (m, 2H); 5,24 – 5,04 (m, 1H); 3,96 (s, 2H); 3,69 – 3,51 (m, 2H).

Dados da 4-(5-(perfluorooctil)isoxazolin-3-il)anilina (**60b**): Sólido alaranjado, rendimento: 91%, PF: 147-151°C. RMN de  $^1\text{H}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7,51 – 7,44 (m, 2H); 6,71 – 6,64 (m, 2H); 5,23 – 5,03 (m, 1H); 3,96 (s, 2H); 3,69 – 3,54 (m, 2H).

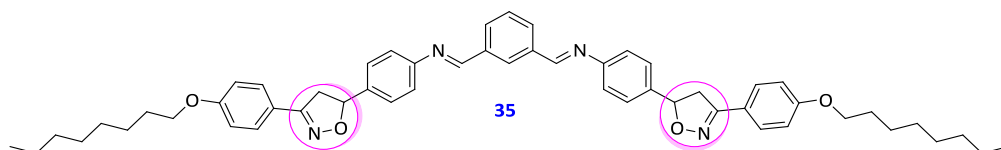
Dados da 4-(5-(perfluorobutil)isoxazol-3-il)anilina (**62a**): Sólido alaranjado, rendimento: 63%, PF: 68-69°C. RMN de  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7,72 – 7,55 (m, 1H); 6,96 (t,  $J = 0,9$  Hz, 1H); 6,84 – 6,69 (m, 1H); 3,98 (s, 1H).

Dados da 4-(5-(perfluorooctil)isoxazol-3-il)anilina (**62b**): Sólido alaranjado, rendimento: 71%, PF: 110-115°C. RMN de  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7,68 – 7,53 (m, 1H); 6,96 (s, 1H); 6,81 – 6,65 (m, 1H); 3,94 (s, 1H).

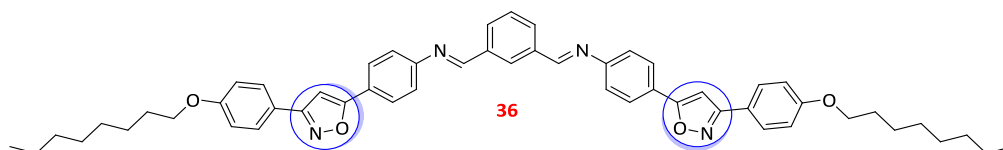
### Reação de Adição de Amina

**Procedimento** (Síntese dos compostos **35**, **36**, **44**, **45**, **50a-b**, **51a-b**, **56a-d**, **57a-d**, **63a-b**, **64a-b**): Em um balão adaptado com condensador foram adicionados a amina (1 mmol), o isoftalaldeído (2,1 mmol), o etanol (75 mL) e uma gota de ácido acético glacial (AcOH). Deixou-se refluxando por aproximadamente 4 horas. Após deixou-se a mistura resfriando até temperatura ambiente e o produto precipitado foi filtrado e lavado com etanol

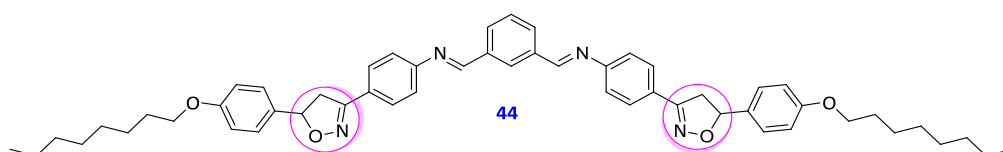
gelado. Todas as iminas foram lavadas com acetona sob agitação para remoção de qualquer impureza remanescente.



Dados da (*N,N'E,N,N'E*)-*N,N'*-(1,3-fenilenobis(metanililideno))bis(4-3-(4-(octilóxi)fenil)isoxazolin-5-il)anilina) (**35**): Sólido bege (pó), rendimento: 45%, PF: 177-179°C. RMN de  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  8,53 (s, 2H); 8,40 (s, 1H); 8,04 (dd,  $J = 7,7$  Hz, 1,6 Hz, 2H); 7,71 – 7,53 (m, 5H); 7,55 – 7,36 (m, 4H); 7,36 – 7,17 (m, 4H); 7,04 – 6,80 (m, 4H); 5,73 (dd,  $J = 10,8$  Hz, 8,2 Hz, 2H); 3,99 (t,  $J = 6,5$  Hz, 4H); 3,77 (dd,  $J = 16,6$  Hz, 10,8 Hz, 2H); 3,35 (dd,  $J = 16,6$  Hz, 8,3 Hz, 2H); 1,80 (p,  $J = 6,7$  Hz, 4H); 1,56 – 1,19 (m, 20H); 1,00 – 0,82 (m, 6H). RMN de  $^{13}\text{C}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  160,87; 159,79; 155,92; 151,75; 139,11; 136,88; 131,50; 129,51; 129,41; 128,39; 127,07; 121,86; 121,36; 114,82; 82,17; 68,29; 43,56; 31,93; 29,47; 29,35; 29,30; 26,14; 22,79; 14,23.

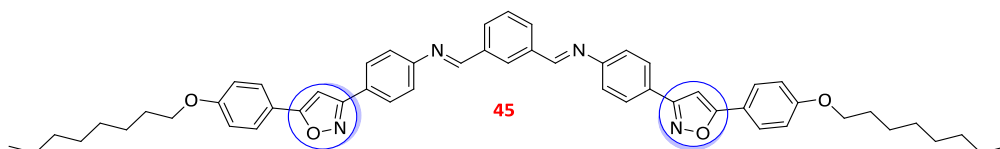


Dados da (*N,N'E,N,N'E*)-*N,N'*-(1,3-fenilenobis(metanililideno))bis(4-3-(4-(octilóxi)fenil)isoxazol-5-il)anilina) (**36**): Sólido amarelo (pó), rendimento: 56%, temperaturas de transição (°C): (aquecimento) Cr 84,1 Cr1 128,5 CrX 197 B7 251,2 Iso/(resfriamento) Iso 233,4 B7 171,6 Cr. RMN de  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  8,60 (s, 2H); 8,48 (s, 1H); 8,10 (dd,  $J = 7,7$  Hz, 1,7 Hz, 2H); 7,95 – 7,84 (m, 4H); 7,84 – 7,74 (m, 4H); 7,64 (t,  $J = 7,6$  Hz, 1H); 7,38 – 7,31 (m, 4H); 7,04 – 6,96 (m, 4H); 6,78 (s, 1H); 4,02 (t,  $J = 6,6$  Hz, 4H); 1,89 – 1,75 (m, 4H); 1,54 – 1,22 (m, 20H); 0,97 – 0,81 (m, 6H).

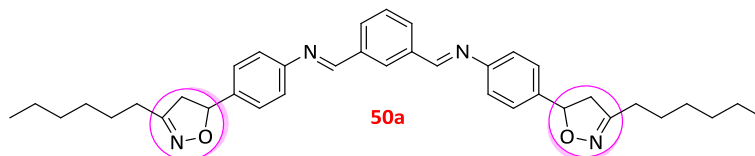


Dados da (*N,N'E,N,N'E*)-*N,N'*-(1,3-fenilenobis(metanililideno))bis(4-(5-(4-(octilóxi)fenil)isoxazolin-3-il)anilina) (**44**): Sólido bege (pó), rendimento: 59%, PF: 189-191°C. RMN de  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  8,54 (s, 2H); 8,44 (s, 1H); 8,06 (dd,  $J = 7,7$  Hz, 1,7 Hz, 2H); 7,78 – 7,70 (m, 4H); 7,60 (t,  $J = 7,7$  Hz, 1H); 7,36 –

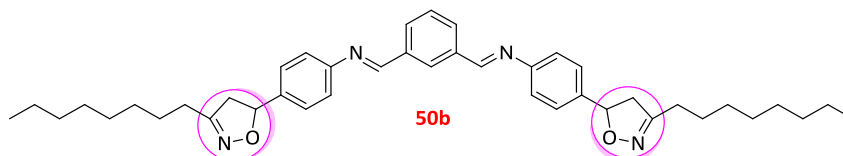
7,23 (m, 8H); 6,96 – 6,85 (m, 4H); 5,68 (dd,  $J = 10,8$  Hz, 8,7 Hz, 2H); 3,95 (t,  $J = 6,6$  Hz, 4H); 3,73 (dd,  $J = 16,6$  Hz, 10,8 Hz, 2H); 3,34 (dd,  $J = 16,6$  Hz, 8,7 Hz, 2H); 1,86 – 1,70 (m, 4H); 1,54 – 1,20 (m, 20H); 0,97 – 0,80 (m, 6H). RMN de  $^{13}\text{C}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  160,00; 159,34; 155,90; 153,13; 136,77; 132,59; 131,78; 129,62; 129,47; 127,87; 127,65; 127,48; 121,42; 114,83; 82,75; 68,21; 43,00; 31,92; 29,46; 29,34; 26,15; 22,76; 14,21.



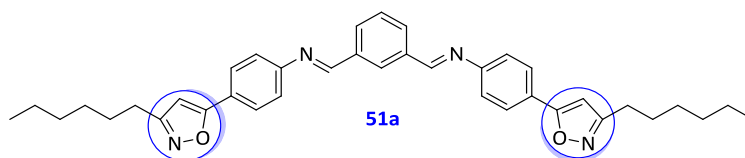
Dados da (*N,N'E,N,N'E*)-*N,N'*-(1,3-fenilenobis(metanililideno))bis(4-(5-(4-octilóxi)fenil)isoxazol-3-il)anilina (**45**): Sólido branco pálido (pó), rendimento: 52%, temperaturas de transição (°C): (aquecimento) Cr 192 B1 229 Iso/(resfriamento) Iso 221 B1 166 Cr. RMN de  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  8,59 (s, 2H); 8,46 (t,  $J = 1,7$  Hz, 1H); 8,08 (dd,  $J = 7,7$  Hz, 1,7 Hz, 2H); 7,97 – 7,87 (m, 4H); 7,83 – 7,72 (m, 4H); 7,62 (t,  $J = 7,7$  Hz, 1H); 7,39 – 7,29 (m, 4H); 7,06 – 6,95 (m, 4H); 6,70 (s, 2H); 4,03 (t,  $J = 6,6$  Hz, 4H); 1,90 – 1,74 (m, 4H); 1,60 – 1,22 (m, 20H); 1,00 – 0,83 (m, 6H).



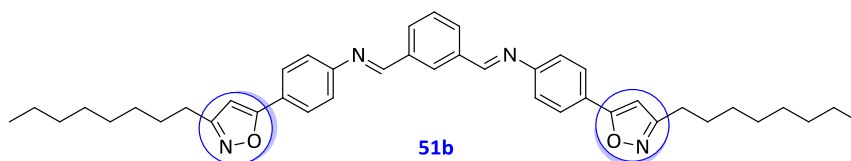
Dados da (*N,N'E,N,N'E*)-*N,N'*-(1,3-fenilenobis(metanililideno))bis(4-(3-hexilisoxazolin-5-il)anilina) (**50a**): Sólido marrom claro (cera), rendimento: 58%, PF: 85°C ( $T_{\text{pico}}$ ). RMN de  $^1\text{H}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  8,53 (s, 2H); 8,40 (t,  $J = 1,7$  Hz, 1H); 8,04 (dd,  $J = 7,7$  Hz, 1,7 Hz, 2H); 7,59 (t,  $J = 7,7$  Hz, 1H); 7,42 – 7,32 (m, 4H); 7,25 – 7,17 (m, 4H); 5,57 (dd,  $J = 10,8$  Hz, 8,0 Hz, 2H); 3,37 (ddt,  $J = 16,9$  Hz, 10,8 Hz, 0,9 Hz, 2H); 2,92 (ddt,  $J = 16,9$  Hz, 8,1 Hz, 0,9 Hz, 2H); 2,42 – 2,37 (m, 4H); 1,63 – 1,53 (m, 4H); 1,45 – 1,20 (m, 12H); 0,94 – 0,82 (m, 6H). RMN de  $^{13}\text{C}$  (126 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  159,60; 158,69; 151,45; 139,35; 136,79; 131,39; 129,35; 129,30; 126,76; 121,22; 80,99; 45,35; 31,47; 28,92; 27,73; 26,39; 22,54; 14,08.



Dados do (*N,N'E,N,N'E*)-*N,N'*-(1,3-fenilenobis(metanililideno))bis(4-(3-octilisoxazolin-5-il)anilina) (**50b**): Sólido marrom claro (cera), rendimento: 57%, temperaturas de transição (°C): (aquecimento) Cr 196,5 Iso/(resfriamento) Iso 60,4 DC. RMN de  $^1\text{H}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  8,53 (s, 2H); 8,40 (t,  $J = 1,7$  Hz, 1H); 8,04 (dd,  $J = 7,7$  Hz, 1,7 Hz, 2H); 7,59 (t,  $J = 7,7$  Hz, 1H); 7,42 – 7,33 (m, 4H); 7,28 – 7,17 (m, 4H); 5,57 (dd,  $J = 10,8$  Hz, 8,1 Hz, 2H); 3,37 (ddt,  $J = 16,9$  Hz, 10,7 Hz, 0,9 Hz, 2H); 2,92 (ddt,  $J = 17,0$  Hz, 8,1 Hz, 0,9 Hz, 2H); 2,39 (t,  $J = 7,7$  Hz, 4H); 1,62 – 1,51 (m, 4H); 1,40 – 1,21 (m, 20H); 0,92 – 0,84 (m, 6H). RMN de  $^{13}\text{C}$  (126 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  159,62; 158,71; 151,48; 139,36; 136,81; 131,40; 129,38; 129,32; 126,78; 121,24; 81,01; 45,38; 31,86; 29,28; 29,27; 29,20; 27,76; 26,45; 22,70; 14,17.

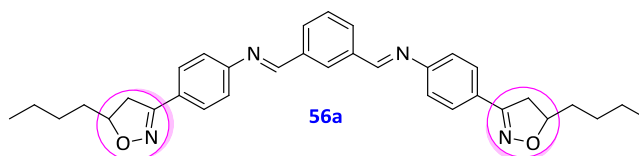


Dados do (*N,N'E,N,N'E*)-*N,N'*-(1,3-fenilenobis(metanililideno))bis(4-(3-hexilisoxazol-5-il)anilina) (**51a**): Sólido bege (pó), rendimento: 53%, PF: 139°C ( $T_{\text{pico}}$ ). RMN de  $^1\text{H}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  8,56 (s, 2H); 8,45 (s, 1H); 8,06 (dd,  $J = 7,7$  Hz, 1,7 Hz, 2H); 7,92 – 7,71 (m, 4H); 7,61 (t,  $J = 7,7$  Hz, 1H); 7,38 – 7,25 (m, 4H); 6,37 (s, 2H); 2,71 (t,  $J = 7,7$  Hz, 4H); 1,71 (p,  $J = 7,7$  Hz, 4H); 1,52 – 1,22 (m, 12H); 0,99 – 0,78 (m, 6H). RMN de  $^{13}\text{C}$  (126 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  169,12; 164,84; 160,03; 152,94; 136,69; 131,79; 129,59; 129,44; 126,87; 125,66; 121,58; 99,01; 31,59; 28,98; 28,41; 26,21; 22,61; 14,15.

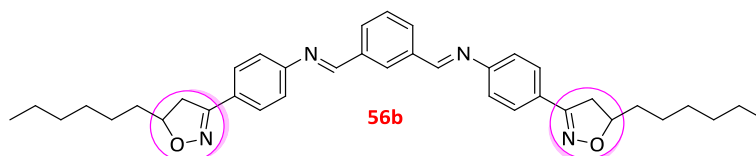


Dados da (*N,N'E,N,N'E*)-*N,N'*-(1,3-fenilenobis(metanililideno))bis(4-(3-octilisoxazol-5-il)anilina) (**51b**): Sólido bege (pó), rendimento: 56%, PF: 145°C ( $T_{\text{pico}}$ ). RMN de  $^1\text{H}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  8,56 (s, 2H); 8,45 (t,  $J = 1,7$  Hz, 1H); 8,07 (dd,  $J = 7,7$  Hz, 1,7 Hz, 2H); 7,88 – 7,76 (m, 4H); 7,62 (t,  $J = 7,7$  Hz, 1H); 7,37 – 7,26 (m, 4H); 6,37 (s, 2H); 2,71 (t,  $J = 7,7$  Hz, 4H); 1,71 (p,  $J = 7,6$  Hz, 4H); 1,45 – 1,18 (m, 20H); 0,95 – 0,83 (m, 6H). RMN de  $^{13}\text{C}$  (126 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  169,22; 164,94; 160,14; 153,07; 136,79; 131,88; 129,66; 129,54; 126,97; 125,76; 121,63; 99,07; 31,98; 29,43; 29,37; 29,31; 28,53; 26,28; 22,80; 14,24.

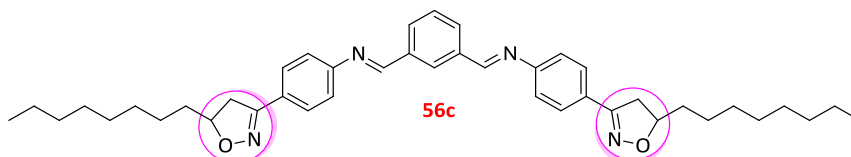




Dados da (*N,N'E,N,N'E*)-*N,N'*-(1,3-fenilenobis(metanililideno))bis(4-(5-butilisoxazolin-3-il)anilina) (**56a**): Sólido amarelo (pó), rendimento: 47%, PF: 153-154°C. RMN de  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  8,55 (s, 2H); 8,44 (t,  $J = 1,7$  Hz, 1H); 8,06 (dd,  $J = 7,7$  Hz, 1,7 Hz, 2H); 7,78 – 7,68 (m, 4H); 7,61 (t,  $J = 7,7$  Hz, 1H); 7,36 – 7,18 (m, 4H); 4,75 (ddt,  $J = 10,2$  Hz, 8,1 Hz, 6,4 Hz, 2H); 3,42 (dd,  $J = 16,4$  Hz, 10,3 Hz, 2H); 2,99 (dd,  $J = 16,4$  Hz, 8,2 Hz, 2H); 1,92 – 1,74 (m, 2H); 1,74 – 1,60 (m, 2H); 1,57 – 1,33 (m, 8H); 1,05 – 0,86 (m, 6H). RMN de  $^{13}\text{C}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  159,97; 156,09; 152,92; 136,73; 131,74; 129,58; 129,47; 127,94; 127,72; 121,35; 81,67; 40,08; 35,14; 27,78; 22,67; 14,13.

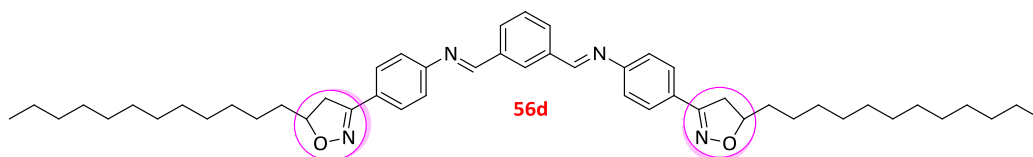


Dados da (*N,N'E,N,N'E*)-*N,N'*-(1,3-fenilenobis(metanililideno))bis(4-(5-hexilisoxazolin-3-il)anilina) (**56b**): Sólido amarelo (pó) rendimento: 55%, temperaturas de transição (°C): (aquecimento) Cr 157 Iso/(resfriamento) Iso 146 SmXP<sub>F</sub> 133 B3. RMN de  $^1\text{H}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  8,55 (s, 2H); 8,44 (t,  $J = 1,7$  Hz, 1H); 8,06 (dd,  $J = 7,7$  Hz, 1,7 Hz, 2H); 7,79 – 7,68 (m, 4H); 7,61 (t,  $J = 7,7$  Hz, 1H); 7,29 – 7,23 (m, 4H); 4,75 (dddd,  $J = 10,3$  Hz, 8,2 Hz, 6,9 Hz, 6,1 Hz, 2H); 3,41 (dd,  $J = 16,3$  Hz, 10,3 Hz, 2H); 2,99 (dd,  $J = 16,3$  Hz, 8,2 Hz, 2H); 1,81 (dddd,  $J = 13,6$  Hz, 10,1 Hz, 6,9 Hz, 5,2 Hz, 2H); 1,71 – 1,57 (m, 2H); 1,56 – 1,25 (m, 16H); 0,96 – 0,85 (m, 6H). RMN de  $^{13}\text{C}$  (126 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  159,86; 156,02; 152,85; 136,70; 131,67; 129,54; 129,39; 127,92; 127,66; 121,31; 81,63; 40,04; 35,41; 31,79; 29,19; 25,60; 22,63; 14,15.

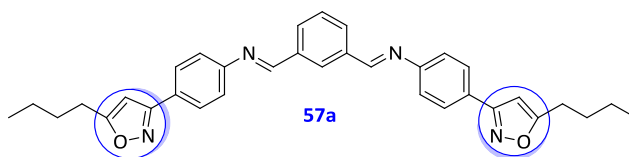


Dados da (*N,N'E,N,N'E*)-*N,N'*-(1,3-fenilenobis(metanililideno))bis(4-(5-octilisoxazolin-3-il)anilina) (**56c**): Sólido amarelo (pó), rendimento: 53%, temperaturas de transição (°C): (aquecimento) Cr 150 SmXP<sub>F</sub> 159

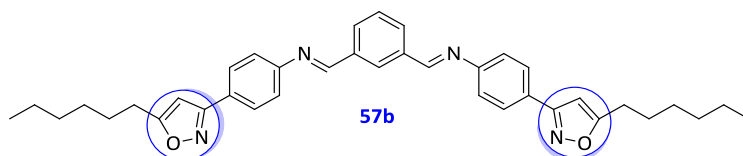
Iso/(resfriamento) Iso 154 SmXP<sub>F</sub> 135 B3. RMN de <sup>1</sup>H (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 8,55 (s, 2H); 8,44 (s, 1H); 8,06 (dd, *J* = 7,7 Hz, 1,6 Hz, 2H); 7,76 – 7,68 (m, 4H); 7,61 (t, *J* = 7,7 Hz, 1H); 7,30 – 7,21 (m, 4H); 4,75 (ddt, *J* = 10,3 Hz, 8,2 Hz, 6,5 Hz, 2H); 3,41 (dd, *J* = 16,3 Hz, 10,3 Hz, 2H); 2,99 (dd, *J* = 16,3 Hz, 8,2 Hz, 2H); 1,81 (dddd, *J* = 13,5 Hz, 10,2 Hz, 6,9 Hz, 5,2 Hz, 2H); 1,69 – 1,60 (m, 2H); 1,56 – 1,21 (m, 20H); 0,89 (t, *J* = 6,9 Hz, 6H). RMN de <sup>13</sup>C (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 159,85; 156,02; 152,85; 136,71; 131,68; 129,55; 129,39; 127,93; 127,66; 121,31; 81,65; 40,04; 35,42; 31,92; 29,57; 29,29; 25,65; 22,73; 14,19.



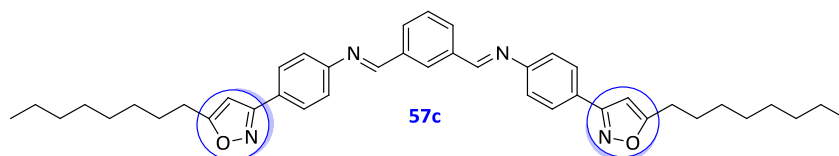
Dados da (*N,N'E,N,N'E*)-*N,N'*-(1,3-fenilenobis(metanililideno))bis(4-(5-dodecilisoxazolin-3-il)anilina) (**56d**): Sólido amarelo (pó) rendimento: 53%, temperaturas de transição (°C): (aquecimento) Cr 144 SmXP<sub>F</sub> 156 Iso/(resfriamento) Iso 153 SmXP<sub>F</sub> 134 B3. RMN de <sup>1</sup>H (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 8,55 (s, 2H); 8,44 (s, 1H); 8,06 (dd, *J* = 7,7 Hz, 1,6 Hz, 2H); 7,76 – 7,69 (m, 4H); 7,61 (t, *J* = 7,7 Hz, 1H); 7,31 – 7,21 (m, 4H); 4,74 (ddt, *J* = 10,3 Hz, 8,2 Hz, 6,5 Hz, 2H); 3,41 (dd, *J* = 16,2 Hz, 10,3 Hz, 2H); 2,98 (dd, *J* = 16,3 Hz, 8,2 Hz, 2H); 1,89 – 1,73 (m, 2H); 1,63 (m, 2H); 1,56 – 1,18 (m, 40H); 0,88 (m, 6H). RMN de <sup>13</sup>C (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 159,96; 156,10; 152,97; 136,79; 131,76; 129,61; 129,49; 128,01; 127,74; 121,37; 81,72; 40,12; 35,48; 32,05; 29,79; 29,77; 29,69; 29,67; 29,60; 29,48; 25,70; 22,82; 14,25.



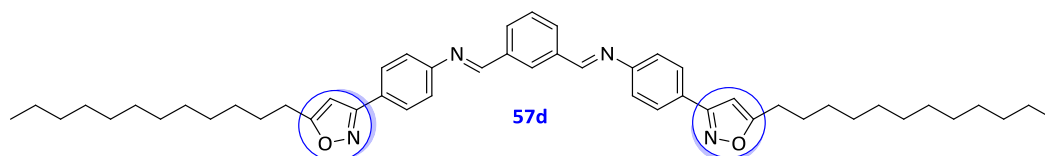
Dados da (*N,N'E,N,N'E*)-*N,N'*-(1,3-fenilenobis(metanililideno))bis(4-(5-butilisoxazol-3-il)anilina) (**57a**): Sólido rosado (pó) rendimento: 51%, PF: 133-134°C. RMN de <sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 8,58 (s, 2H); 8,45 (t, *J* = 1,6 Hz, 1H); 8,07 (dd, *J* = 7,7 Hz, 1,7 Hz, 2H); 7,95 – 7,79 (m, 4H); 7,61 (t, *J* = 7,7 Hz, 1H); 7,41 – 7,22 (m, 4H); 6,30 (t, *J* = 0,8 Hz, 2H); 2,81 (t, *J* = 7,5 Hz, 4H); 1,84 – 1,68 (m, 4H); 1,57 – 1,35 (m, 4H); 0,97 (t, *J* = 7,3 Hz, 6H). RMN de <sup>13</sup>C (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 174,41; 161,94; 159,95; 152,96; 136,80; 131,68; 129,63; 129,44; 127,82; 127,44; 121,51; 98,80; 29,70; 26,61; 22,31; 13,81.



Dados da (*N,N'E,N,N'E*)-*N,N'*-(1,3-fenilenobis(metanililideno))bis(4-(5-hexilisoxazol-3-il)anilina) (**57b**): Sólido amarelo (pó) rendimento: 53%, temperaturas de transição (°C): (aquecimento) Cr 105 CrX 132 Iso/(resfriamento) Iso 124 CrX 80 Cr. RMN de  $^1\text{H}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  8,58 (s, 2H); 8,45 (s, 1H); 8,08 (d,  $J = 7,6$  Hz, 2H); 7,91 – 7,79 (m, 4H); 7,62 (t,  $J = 7,7$  Hz, 1H); 7,37 – 7,19 (m, 4H); 6,31 (s, 2H); 2,80 (t,  $J = 7,6$  Hz, 4H); 1,76 (p,  $J = 7,6$  Hz, 4H); 1,49 – 1,18 (m, 12H); 1,05 – 0,76 (m, 6H). RMN de  $^{13}\text{C}$  (126 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  174,47; 161,96; 159,98; 152,99; 136,82; 131,70; 129,64; 129,47; 127,85; 127,46; 121,52; 98,81; 31,56; 28,90; 27,64; 26,94; 22,63; 14,17.

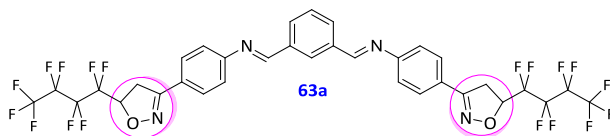


Dados da (*N,N'E,N,N'E*)-*N,N'*-(1,3-fenilenobis(metanililideno))bis(4-(5-octilisoxazol-3-il)anilina) (**57c**): Sólido amarelo (pó) rendimento: 51%, temperaturas de transição (°C): (aquecimento) Cr 108,5 CrX 131,5 Iso/(resfriamento) Iso 126 CrX 61 Cr. RMN de  $^1\text{H}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  8,57 (s, 2H); 8,45 (t,  $J = 1,7$  Hz, 1H); 8,07 (dd,  $J = 7,7$  Hz, 1,7 Hz, 2H); 7,92 – 7,78 (m, 4H); 7,61 (t,  $J = 7,7$  Hz, 1H); 7,38 – 7,24 (m, 4H); 6,30 (s, 2H); 2,79 (t,  $J = 7,6$  Hz, 4H); 1,75 (p,  $J = 7,6$  Hz, 4H); 1,46 – 1,23 (m, 20H); 0,94 – 0,84 (m, 6H). RMN de  $^{13}\text{C}$  (126 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  174,44; 161,92; 159,94; 152,95; 136,79; 131,67; 129,63; 129,43; 127,82; 127,44; 121,51; 98,79; 31,92; 29,32; 29,25; 29,22; 27,66; 26,92; 22,75; 14,21.

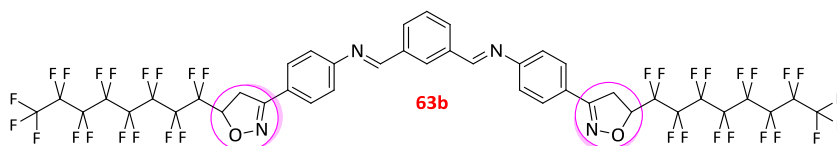


Dados da (*N,N'E,N,N'E*)-*N,N'*-(1,3-fenilenobis(metanililideno))bis(4-(5-dodecilisoxazol-3-il)anilina) (**57d**): Sólido amarelo claro (pó), rendimento: 48%, temperaturas de transição (°C): (aquecimento) Cr 67 Cr1 109 CrX 130 Iso/(resfriamento) Iso 126 CrX 69 Cr1 58 Cr. RMN de  $^1\text{H}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  8,58 (s, 2H); 8,45 (s, 1H); 8,07 (dd,  $J = 7,7$  Hz, 1,6 Hz, 2H); 7,91 – 7,80 (m, 4H);

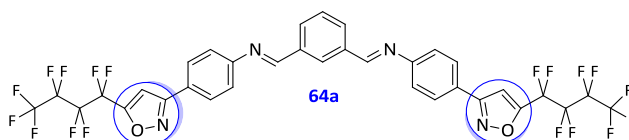
7,62 (t,  $J = 7,7$  Hz, 1H); 7,37 – 7,28 (m, 4H); 6,30 (s, 2H); 2,80 (t,  $J = 7,6$  Hz, 4H); 1,75 (p,  $J = 7,6$  Hz, 4H); 1,48 – 1,20 (m, 36H); 0,88 (t,  $J = 6,9$  Hz, 6H). RMN de  $^{13}\text{C}$  (126 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  174,47; 161,95; 159,96; 152,98; 136,82; 131,69; 129,65; 129,46; 127,84; 127,47; 121,52; 98,80; 32,04; 29,78; 29,76; 29,74; 29,61; 29,47; 29,38; 29,24; 27,68; 26,94; 22,81; 14,25.



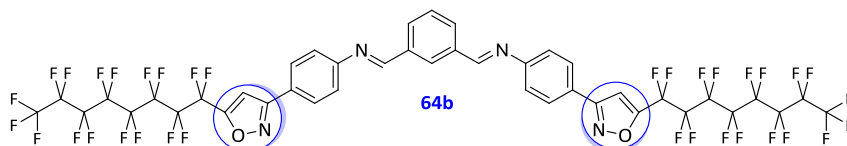
Dados da (*N,NE,N,NE*)-*N,N'*-(1,3-fenilenobis(metanililideno))bis(4-(5-(perfluorobutyl)-isoxazolin-3-il)anilina) (**63a**): Sólido alaranjado (pó), rendimento: 53%, PF: 217-218°C. Insolúvel em praticamente todos os solventes deuterados.



Dados da (*N,NE,N,NE*)-*N,N'*-(1,3-fenilenobis(metanililideno))bis(4-(5-(perfluorooctil)-isoxazolin-3-il)anilina) (**63b**): Sólido branco (pó), rendimento: 55%, temperaturas de transição (°C): (aquecimento) Cr 198 Cr1 243 Iso/(resfriamento) Iso 234 SmA 229 Cr1 75 Cr. Insolúvel em praticamente todos os solventes deuterados.



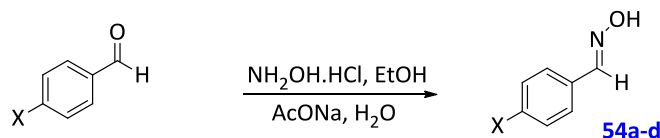
Dados da (*N,NE,N,NE*)-*N,N'*-(1,3-fenilenobis(metanililideno))bis(4-(5-(perfluorobutyl)-isoxazol-3-il)anilina) (**64a**): Sólido alaranjado (pó), rendimento: 55%, Insolúvel em praticamente todos os solventes deuterados. PF: 189-191°C.



Dados da (*N,NE,N,NE*)-*N,N'*-(1,3-fenilenobis(metanililideno))bis(4-(5-(perfluorooctil)-isoxazol-3-il)anilina) (**64b**): Sólido branco (pó), rendimento: 54%, PF: 220-222°C. Insolúvel em praticamente todos os solventes deuterados.

## SÍNTESE DOS COMPOSTOS DO CAPÍTULO 5

### Reação de Oximação



**Procedimento** (Síntese dos compostos **54a-d**): Procedimento 1 da reação de oximação dos composto **4a-e**.

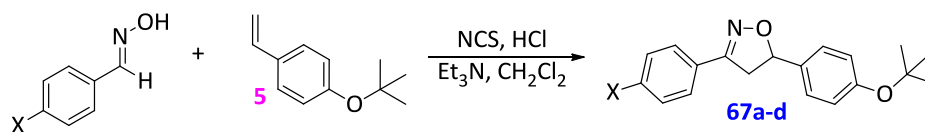
Dados da 4-bromobenzaldoxima (**54a**): Sólido cristalino branco; rendimento: 96%; P.F. 109-111°C; RMN de  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  8,16 (s, 1H); 8,12 (s, 1H); 7,51 (m, 4H); RMN de  $^{13}\text{C}$  (75,5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  149,7; 132,3; 131,0; 128,7; 124,6.

Dados da 4-clorobenzaldoxima (**54b**): Sólido cristalino branco; rendimento: 97%; P.F. 101-103°C; RMN de  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  8,12 (s, 1H); 7,52 (m, 2H); 7,36 (m, 2H).

Dados da 4-fluorobenzaldoxima (**54c**): Sólido branco cristalino, rendimento: 92%.

Dados da 4-metilbenzaldoxima (**54d**): Sólido rosado; rendimento: 90%; P.F. 68-70°C; RMN de  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  8,05 (s, 1H); 7,38 (m, 2H); 7,09 (m, 2H); 2,27 (s, 3H); RMN de  $^{13}\text{C}$  (75,5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  150,3; 140,3; 129,5; 129,0; 127,0; 21,4.

### Reação de Cicloadição [3+2] 1,3-Dipolar



**Procedimento 3** (Síntese dos compostos **67a-d**): Em um balão monotubulado adicionou-se a oxima (1 mmol), o diclorometano seco ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  - 6,1 mL) e o NCS (1,1 mmol). Após a adição de uma gota de HCl deixou-se a mistura agitando por quatro horas a temperatura ambiente. Transcorrido o tempo da reação, foi adicionado o 4-*tert*-butoxiestireno (1 mmol) ao balão e a trietilamina ( $\text{Et}_3\text{N}$  - 3 mmol) foi gotejada na mistura, sob banho de gelo. Removeu-se o banho de gelo e deixou-se agitando por vinte e quatro horas em temperatura ambiente. Em seguida, a mistura foi lavada com HCl 1 M (2 x 10 mL) seguido de  $\text{NaCl}_{(\text{sat})}$  (2 x 10 mL). Adicionou-se  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  à fase orgânica,

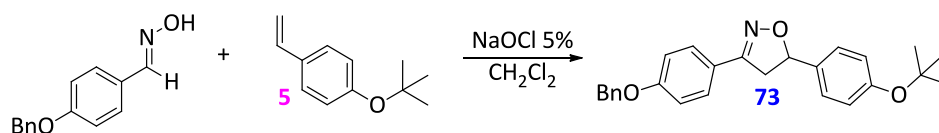
filtrou-se e o solvente foi evaporado. O sólido escuro restante foi recristalizado em EtOH.

Dados da 5-(4-(*tert*-butóxi)fenil)-3-(4-(bromo)fenil)isoxazolina (**67a**): Sólido cristalino branco; rendimento: 59%; P.F. 121-123 °C; RMN de  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7,55 (s, 4H); 7,28 (m, 2H); 6,99 (m, 2H); 5,70 (dd, 1H,  $^3J_{\text{cis}} = 11,1$  Hz,  $^3J_{\text{trans}} = 8,7$  Hz); 3,71 (dd, 1H,  $^2J_{\text{gem}} = 16,8$  Hz,  $^3J_{\text{cis}} = 11,1$  Hz); 3,31 (dd, 1H,  $^2J_{\text{gem}} = 16,8$  Hz,  $^3J_{\text{trans}} = 8,7$  Hz); 1,34 (s, 9H); RMN de  $^{13}\text{C}$  (75,5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  155,5; 155,4; 135,12; 131,9; 128,5; 128,1; 126,7; 126,6; 124,3; 82,7; 78,7; 42,7; 28,8.

Dados da 5-(4-(*tert*-butóxi)fenil)-3-(4-(cloro)fenil)isoxazolina (**67b**): Sólido cristalino branco; rendimento: 53%; P.F. 135-136°C; RMN de  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7,63 (m, 2H); 7,38 (m, 2H); 7,28 (m, 2H); 6,99 (m, 2H); 5,71 (dd, 1H,  $^3J_{\text{cis}} = 10,9$  Hz,  $^3J_{\text{trans}} = 8,8$  Hz); 3,71 (dd, 1H,  $^2J_{\text{gem}} = 16,8$  Hz,  $^3J_{\text{cis}} = 11,1$  Hz); 3,32 (dd, 1H,  $^2J_{\text{gem}} = 16,8$  Hz,  $^3J_{\text{trans}} = 8,7$  Hz); 1,35 (s, 9H); RMN de  $^{13}\text{C}$  (75,5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  155,7; 155,5; 136,1; 135,3; 129,1; 128,2; 128,1; 126,8; 124,5; 82,9; 78,9; 42,9; 29,0.

Dados da 5-(4-(*tert*-butóxi)fenil)-3-(4-(fluoro)fenil)isoxazolina (**67c**): Sólido branco perolado, rendimento: 55%.

Dados da 5-(4-(*tert*-butóxi)fenil)-3-(4-(metil)fenil)isoxazolina (**67d**): Sólido branco; rendimento: 56%; P.F. 106-108°C; RMN de  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7,59 (m, 2H); 7,29 (m, 2H); 7,21 (m, 2H); 6,98 (m, 2H); 5,65 (dd, 1H,  $^3J_{\text{cis}} = 11,0$  Hz,  $^3J_{\text{trans}} = 8,6$  Hz); 3,72 (dd, 1H,  $^2J_{\text{gem}} = 16,7$  Hz,  $^3J_{\text{cis}} = 11,0$  Hz); 3,33 (dd, 1H,  $^2J_{\text{gem}} = 16,7$  Hz,  $^3J_{\text{trans}} = 8,6$  Hz); 2,37 (s, 3H); 1,34 (s, 9H); RMN de  $^{13}\text{C}$  (75,5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  156,3; 155,4; 140,5; 135,7; 129,6; 126,9; 126,8; 124,5; 82,4; 78,8; 43,2; 29,0; 21,6 (1 sobreposto).



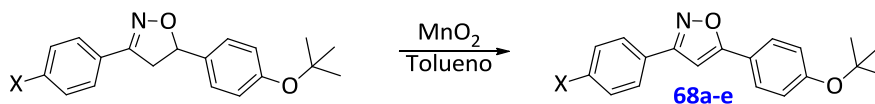
**Procedimento** (Síntese do composto **73**): Procedimento 2 da reação de cicloadição dos compostos **22a-b**.

Dados da 3-(4-(benzilóxi)fenil)-5-(4-(*tert*-butóxi)fenil)isoxazolina (**73**): Sólido branco perolado, rendimento: 90%; P.F. 119-121,6°C; RMN de  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7,72 – 7,57 (m, 2H); 7,51 – 7,25 (m, 7H); 7,11 – 6,93 (m, 4H);



5,65 (dd,  $J = 10,8$  Hz,  $8,5$  Hz, 1H); 5,09 (s, 2H); 3,68 (dd,  $J = 16,6$  Hz,  $10,8$  Hz, 1H); 3,30 (dd,  $J = 16,6$  Hz,  $8,5$  Hz, 1H); 1,37 (s, 9H). RMN de  $^{13}\text{C}$  (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  160,19; 155,78; 155,40; 136,49; 135,62; 128,63; 128,28; 128,10; 127,44; 126,71; 124,26; 122,35; 115,06; 82,20; 78,64; 70,00; 43,13; 28,85.

### Reação de Oxidação



**Procedimento** (Síntese dos compostos **68a-e**): Procedimento 1 da reação de oxidação dos compostos **8a-d**.

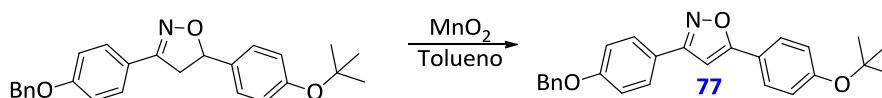
Dados do 5-(4-(*tert*-butóxi)fenil)-3-(4-(bromo)fenil)isoxazol (**68a**): Sólido branco cristalino; rendimento: 95%; P.F. 157-158°C; RMN de  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7,72 (m, 4H); 7,59 (m, 2H); 7,08 (m, 2H); 6,69 (s, 1H); 1,40 (s, 9H); RMN de  $^{13}\text{C}$  (75,5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  170,6; 161,9; 157,6; 132,1; 128,2; 126,8; 124,2; 126,7; 123,9; 122,0; 96,3; 79,4; 28,8.

Dados do 5-(4-(*tert*-butóxi)fenil)-3-(4-(cloro)fenil)isoxazol (**68b**): Sólido branco cristalino; rendimento: 97%; P.F. 151-152°C; RMN de  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7,76 (m, 2H); 7,71 (m, 2H); 7,41 (m, 2H); 7,08 (m, 2H); 6,68 (s, 1H); 1,39 (s, 9H); RMN de  $^{13}\text{C}$  (75,5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  170,5; 161,8; 157,6; 135,8; 129,1; 128,0; 127,6; 126,7; 123,8; 122,0; 96,4; 79,4; 28,8.

Dados do 5-(4-(*tert*-butóxi)fenil)-3-(4-(fluoro)fenil)isoxazol (**68c**): Sólido branco cristalino, rendimento: 96%, PF: 146-147°C.

Dados do 5-(4-(*tert*-butóxi)fenil)-3-(4-(metil)fenil)isoxazol (**68d**): Sólido branco; rendimento: 80%; P.F. 111-112°C; RMN de  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7,71 (m, 4H); 7,21 (m, 2H); 7,05 (m, 2H); 6,67 (s, 1H); 2,35 (s, 3H); 1,37 (s, 9H); RMN de  $^{13}\text{C}$  (75,5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  169,9; 162,7; 157,3; 139,8; 129,4; 126,5; 126,21; 123,7; 122,2; 96,5; 96,4; 79,1; 28,7; 21,3.

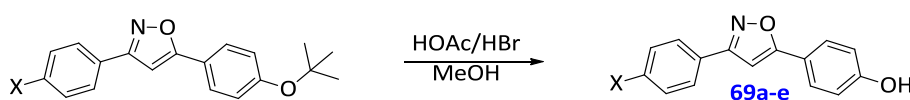
Dados do 5-(4-(*tert*-butóxi)fenil)-3-(4-(nitro)fenil)isoxazol (**68e**): Sólido amarelado cristalino, rendimento: 95%; P.F. 180-182°C; RMN de  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  8,34 (m, 2H); 8,04 (m, 2H); 7,75 (m, 2H); 7,36 (benzeno); 7,11 (m, 2H); 6,79 (s, 1H); 1,42 (s, 9H); RMN de  $^{13}\text{C}$  (75,5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  171,4; 164,7; 158,0; 148,7; 135,4; 127,6; 126,9; 124,2; 123,9; 121,7; 96,5; 79,5; 28,9.



**Procedimento** (Síntese do composto **77**): Procedimento 3 da reação de oxidação dos compostos **24a-b**.

Dados do 3-(4-(benzilóxi)fenil)-5-(4-(*tert*-butóxi)fenil)isoxazol (**77**): Sólido alaranjado cristalino, rendimento: 57%; PF: 130,2-133,9°C. RMN de  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7,84 – 7,69 (m, 4H); 7,50 – 7,29 (m, 5H); 7,12 – 7,03 (m, 4H); 6,68 (s, 1H); 5,13 (s, 2H); 1,41 (s, 9H). RMN de  $^{13}\text{C}$  (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  170,23; 162,63; 160,27; 157,58; 136,73; 128,79; 128,34; 128,24; 127,62; 126,89; 124,11; 122,61; 122,14; 115,35; 96,55; 79,54; 70,22; 29,04.

### Reação de Desproteção



**Procedimento** (Síntese dos compostos **69a-e**): Procedimento 1 da reação de desproteção dos compostos **7a-d**.

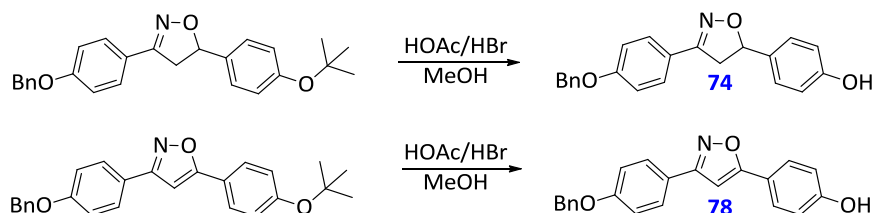
Dados do 5-(4-hidróxifenil)-3-(4-bromofenil)isoxazol (**69a**): Sólido bege; rendimento: 99%; P.F. 204-206°C; RMN de  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 3 gotas de  $\text{DMSO}-d_6$ )  $\delta$  9,48 (s, 1H); 7,73 (m, 2H); 7,67 (m, 2H); 7,60 (m, 2H); 6,95 (m, 2H); 6,68 (s, 1H); 2,83 (água); RMN de  $^{13}\text{C}$  (75,5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 3 gotas de  $\text{DMSO}-d_6$ )  $\delta$  170,7; 161,5; 159,2; 131,7; 127,9; 127,1; 123,6; 118,2; 115,8; 95,0.

Dados do 5-(4-hidróxifenil)-3-(4-clorofenil)isoxazol (**69b**): Sólido branco; rendimento: 99%; P.F. 201-203°C; RMN de  $^1\text{H}$  (300 MHz, Acetona- $d_6$ )  $\delta$  7,94 (m, 2H); 7,77 (m, 2H); 7,55 (m, 2H); 7,18 (s, 1H); 7,01 (m, 2H); RMN de  $^{13}\text{C}$  (75,5 MHz, Acetona- $d_6$ )  $\delta$  171,9; 162,7; 160,6; 136,2; 130,1; 129,3; 129,2; 128,4; 120,0; 116,9; 96,8.

Dados do 5-(4-hidróxifenil)-3-(4-fluorofenil)isoxazol (**69c**): Sólido branco (pó), rendimento: 99%, P.F.: 209-210°C.

Dados do 5-(4-hidróxifenil)-3-(4-metilfenil)isoxazol (**69d**): Sólido rosado; rendimento: 99%; P.F. 179-181°C; RMN de  $^1\text{H}$  (300 MHz, Acetona- $d_6$ )  $\delta$  7,80 (m, 4H); 7,33 (m, 2H); 7,12 (s, 1H); 7,00 (m, 2H); 2,39 (s, 3H); RMN de  $^{13}\text{C}$  (75,5 MHz, Acetona- $d_6$ )  $\delta$  171,4; 163,6; 160,4; 140,9; 130,5; 128,4; 127,7; 127,5; 120,2; 116,9; 96,7; 21,4.

Dados do 5-(4-hidróxifenil)-3-(4-nitrofenil)isoxazol (**69e**): Sólido amarelo; rendimento: 90%; P.F. 240-242°C; RMN de  $^1\text{H}$  (300 MHz, DMSO- $d_6$ )  $\delta$  9,93 (s, 1H); 8,35 (m, 2H); 8,16 (m, 2H); 8,08 (s, 1H); 7,72 (m, 2H); 7,93 (m, 2H); 3,36 (água); RMN de  $^{13}\text{C}$  (75,5 MHz, Acetona- $d_6$ )  $\delta$  172,4; 162,1; 160,7; 149,5; 136,2; 128,6; 128,4; 125,0; 119,1; 116,8; 97,1.

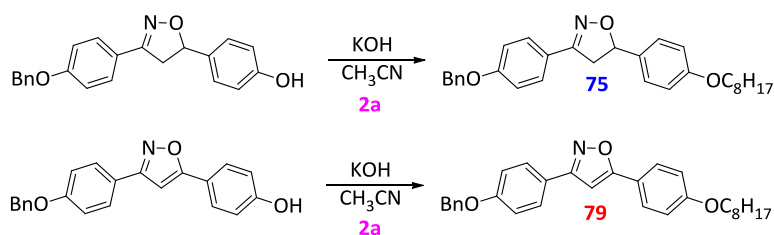


**Procedimento** (Síntese dos compostos **74** e **78**): Procedimento 1 da reação de desproteção dos compostos **7a-d**.

Dados da 4-(3-(4-(benzilóxi)fenil)-isoxazolina-5-il)fenol (**74**): Sólido branco (pó), rendimento: 80%. PF: 186-187,8°C. RMN de  $^1\text{H}$  (400 MHz, Acetona- $d_6$ )  $\delta$  8,45 (s, 1H); 7,74 – 7,63 (m, 2H); 7,54 – 7,31 (m, 5H); 7,31 – 7,20 (m, 2H); 7,15 – 7,02 (m, 2H); 6,91 – 6,81 (m, 2H); 5,60 (dd,  $J$  = 10,7 Hz, 8,9 Hz, 1H); 5,18 (s, 2H); 3,77 (dd,  $J$  = 16,8 Hz, 10,7 Hz, 1H); 3,31 (dd,  $J$  = 16,8 Hz, 8,9 Hz, 1H). RMN de  $^{13}\text{C}$  (101 MHz, Acetona- $d_6$ )  $\delta$  161,11; 158,33; 156,55; 138,11; 133,11; 129,40; 129,07; 128,80; 128,58; 128,53; 123,85; 116,27; 115,97; 83,29; 70,61; 43,41.

Dados do 4-(3-(4-(benzilóxi)fenil)-isoxazol-5-il)fenol (**78**): Sólido marrom claro (pó), rendimento: 80%. RMN de  $^1\text{H}$  (300 MHz, Acetona- $d_6$ )  $\delta$  7,95 – 7,85 (m, 2H); 7,85 – 7,75 (m, 2H); 7,59 – 7,47 (m, 2H); 7,47 – 7,30 (m, 3H); 7,21 – 7,13 (m, 2H); 7,09 (s, 1H); 7,08 – 6,95 (m, 2H); 5,21 (s, 2H), RMN de  $^{13}\text{C}$  (75 MHz, Acetona- $d_6$ )  $\delta$  171,23; 163,18; 161,15; 160,32; 138,06; 129,32; 128,93; 128,73; 128,48; 128,26; 123,07; 120,13; 116,79; 116,10; 96,55; 70,59.

### Reação de Alquilação

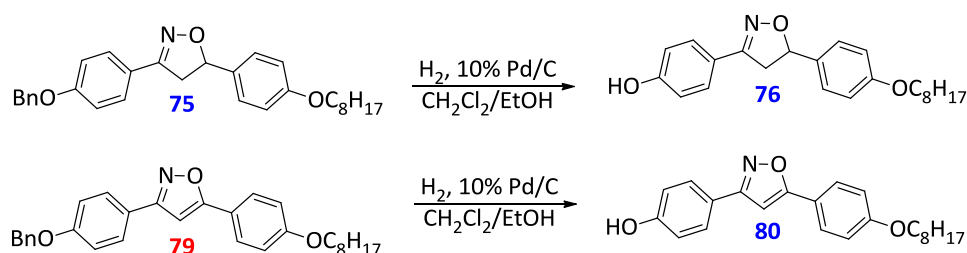


**Procedimento** (Síntese dos compostos **75** e **79**): Procedimento da reação de alquilação dos compostos **3a-e**.

Dados da 3-(4-(benzilóxi)fenil)-5-(4-(octilóxi)fenil)isoxazolina (**75**): Sólido branco perolado, rendimento: 91%, PF: 135-137,5°C. RMN de  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7,63 (d,  $J = 8,2$  Hz, 2H); 7,50 – 7,19 (m, 7H); 7,00 (d,  $J = 8,2$  Hz, 2H); 6,89 (d,  $J = 8,1$  Hz, 2H); 5,64 (t,  $J = 9,6$  Hz, 1H); 5,10 (s, 2H); 3,95 (t,  $J = 6,5$  Hz, 2H); 3,68 (dd,  $J = 16,6$  Hz, 10,8 Hz, 1H); 3,29 (dd,  $J = 16,6$  Hz, 8,6 Hz, 1H); 1,84 – 1,69 (m, 2H); 1,52 – 1,20 (m, 10H); 0,89 (t,  $J = 6,3$  Hz, 3H). RMN de  $^{13}\text{C}$  (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  160,31; 159,27; 155,88; 136,61; 132,78; 128,77; 128,37; 128,24; 127,56; 127,46; 122,55; 115,18; 114,80; 82,42; 70,17; 68,21; 43,26; 31,94; 29,48; 29,36; 26,16; 22,78; 14,23.

Dados do 3-(4-(benzilóxi)fenil)-5-(4-(octilóxi)fenil)isoxazol (**79**): Sólido branco perolado (acetinado), rendimento: 98%, temperaturas de transição (°C): (aquecimento) Cr 137,4 N 159,9 Iso/(resfriamento) Iso 158 N 115,6 Cr. RMN de  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7,85 – 7,68 (m, 4H); 7,51 – 7,29 (m, 5H); 7,12 – 7,03 (m, 2H); 7,03 – 6,92 (m, 2H); 6,64 (s, 1H); 5,12 (s, 2H); 4,01 (t,  $J = 6,6$  Hz, 2H); 1,87 – 1,75 (m, 2H); 1,54 – 1,21 (m, 10H); 1,00 – 0,81 (m, 3H). RMN de  $^{13}\text{C}$  (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  170,38; 162,63; 160,84; 160,25; 136,74; 128,78; 128,34; 128,24; 127,76; 127,62; 127,51; 122,19; 120,25; 116,13; 115,34; 115,02; 95,97; 70,21; 68,34; 31,95; 29,49; 29,37; 29,31; 26,16; 22,80; 14,25.

### Reação de Hidrogenólise



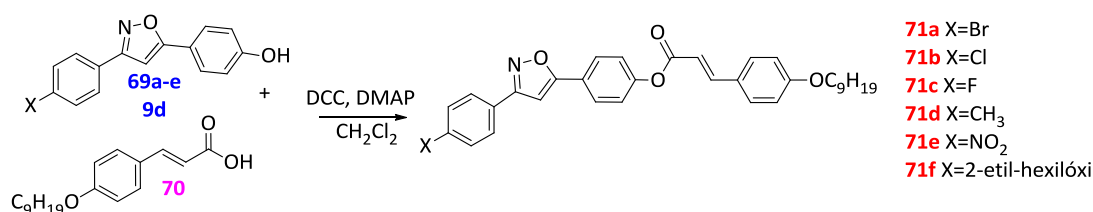
**Procedimento** (Síntese dos compostos **76** e **80**): Procedimento da reação de hidrogenólise dos compostos **23a-b**.

Dados da 4-(5-(4-(octilóxi)fenil)isoxazolina-3-il)fenol (**76**): Sólido bege (pó), rendimento: 92%, PF: 140-143°C. RMN de  $^1\text{H}$  (400 MHz, Acetona- $\text{d}_6$ )  $\delta$  8,83 (s, 1H); 7,65 – 7,54 (m, 2H); 7,44 – 7,25 (m, 2H); 7,00 – 6,83 (m, 4H); 5,62 (dd,  $J = 10,7$  Hz, 8,8 Hz, 1H); 3,99 (t,  $J = 6,5$  Hz, 2H); 3,77 (dd,  $J = 16,8$  Hz, 10,7 Hz, 1H); 3,30 (dd,  $J = 16,8$  Hz, 8,8 Hz, 1H); 1,86 – 1,66 (m, 2H); 1,58 – 1,23 (m, 10H); 0,99 – 0,78 (m, 3H). RMN de  $^{13}\text{C}$  (101 MHz, Acetona- $\text{d}_6$ )  $\delta$

160,11; 160,06; 156,68; 134,29; 129,23; 128,44; 122,49; 116,52; 115,42; 82,96; 68,67; 43,63; 32,67; 30,18; 30,11; 26,88; 23,41; 14,47.

Dados do 4-(5-(4-(octilóxi)fenil)isoxazol-3-il)fenol (**80**): Sólido marrom claro (pó), rendimento: 46%, PF: 131-135°C. RMN de  $^1\text{H}$  (400 MHz, Acetona- $\text{d}_6$ )  $\delta$  8,81 (s, 1H); 7,92 – 7,70 (m, 4H); 7,13 – 7,04 (m, 3H); 7,04 – 6,91 (m, 2H); 4,07 (t,  $J$  = 6,5 Hz, 2H); 1,89 – 1,70 (m, 2H); 1,55 – 1,23 (m, 10H); 0,98 – 0,80 (m, 3H). RMN de  $^{13}\text{C}$  (101 MHz, Acetona- $\text{d}_6$ )  $\delta$  170,84; 163,49; 161,77; 160,01; 129,11; 128,17; 121,78; 121,17; 116,67; 115,94; 96,96; 68,91; 32,65; 30,15; 30,09; 30,00; 26,82; 23,40; 14,45.

### Reação de Esterificação



**Procedimento** (Síntese dos compostos **71a-f**): Procedimento 1 da reação de esterificação do composto **11d**.

Dados do (E)-4-(3-(4-bromofenil)isoxazol-5-il)fenil 3-(4-(nonylóxi)fenil)acrilato (**71a**): Sólido branco, rendimento: 11%. RMN de  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7,79 (m, 3H); 7,68 (m, 2H); 7,55 (m, 2H); 7,47 (m, 2H); 7,25 (m, 2H); 6,86 (m, 2H); 6,72 (s, 1H); 6,43 (d, 1H,  $J$  = 15,9 Hz); 3,94 (t, 2H,  $J$  = 6,6 Hz); 1,72 (m, 2H); 1,44-1,16 (m, 12H); 0,82 (m, 3H). RMN de  $^{13}\text{C}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  169,03; 164,39; 161,10; 160,53; 151,43; 146,03; 131,15; 129,13; 127,30; 126,96; 126,10; 125,44; 123,71; 123,34; 121,48; 113,93; 112,80; 96,22; 67,21; 30,85; 28,50; 28,35; 28,23; 28,11; 24,97; 21,65; 13,10.

Dados do (E)-4-(3-(4-clorofenil)isoxazol-5-il)fenil 3-(4-(nonylóxi)fenil)acrilato (**71b**): Sólido branco, rendimento: 13%. RMN de  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7,85 (m, 5H); 7,54 (m, 2H); 7,47 (m, 2H); 7,32 (m, 2H); 6,93 (m, 2H); 6,79 (s, 1H); 6,50 (d, 1H,  $J$  = 15,9 Hz); 4,01 (t, 2H,  $J$  = 6,6 Hz); 1,81 (m, 2H); 1,52-1,21 (m, 12H); 0,89 (m, 3H). RMN de  $^{13}\text{C}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  170,04; 165,43; 162,07; 161,57; 152,47; 147,07; 130,17; 129,24; 128,10; 127,55; 127,14; 127,10; 126,48; 124,77; 122,52; 114,97; 113,85; 97,29; 68,25; 31,89; 29,54; 29,39; 29,28; 29,15; 26,01; 22,69; 14,14. EA, calc. para  $\text{C}_{33}\text{H}_{34}\text{ClNO}_4$ , 544,08 g/mol: C 72,85, H 6,30, N 2,57 encontrado: C 72,12, H 6,21, N 2,66.

Dados do (*E*)-4-(3-(4-fluorofenil)isoxazol-5-il)fenil 3-(4-(nonilóxi)fenil)acrilato (**71c**): Sólido branco, rendimento: 15%. RMN de  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7,85 (m, 5H); 7,54 (m, 2H); 7,32 (m, 2H); 7,17 (m, 2H); 6,93 (m, 2H); 6,77 (s, 1H); 6,49 (d, 1H,  $J = 15,9$  Hz); 4,00 (t, 2H,  $J = 6,6$  Hz); 1,80 (m, 2H); 1,52-1,19 (m, 12H); 0,88 (m, 3H). RMN de  $^{13}\text{C}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  169,89; 165,31; 162,10; 161,55; 152,41; 147,03; 130,15; 128,80; 128,68; 127,10; 126,47; 124,81; 122,48; 116,19; 115,90; 114,96; 113,85; 97,29; 68,23; 31,87; 29,52; 29,37; 29,26; 29,14; 26,00; 22,68; 14,12. EA, calc. para  $\text{C}_{33}\text{H}_{34}\text{FNO}_4$ , 527,63 g/mol: C 75,12, H 6,50, N 2,65 encontrado: C 75,23, H 6,80, N 2,74.

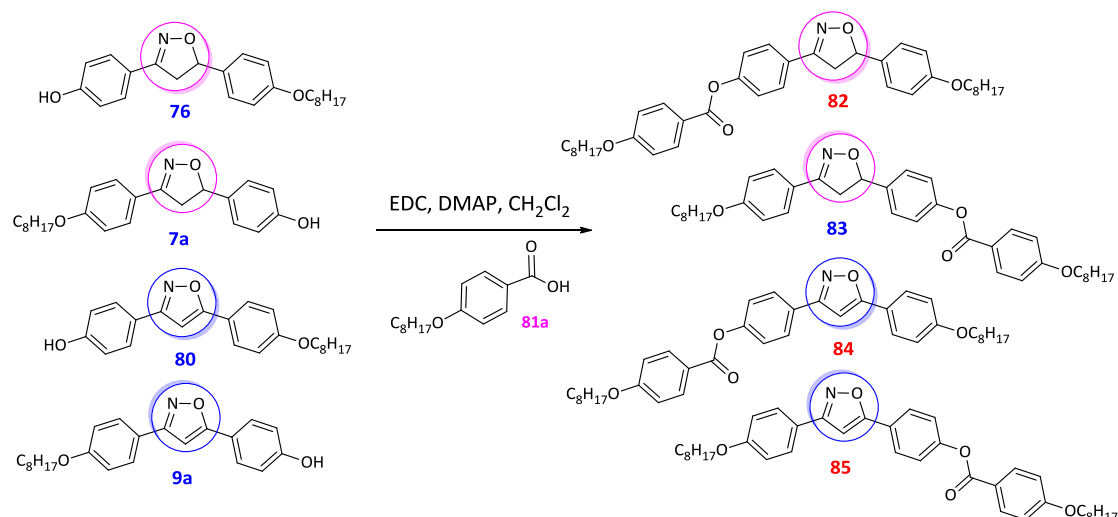
Dados do (*E*)-4-(3-(4-metilfenil)isoxazol-5-il)fenil 3-(4-(nonilóxi)fenil)acrilato (**71d**): Sólido branco, rendimento: 11%. RMN de  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7,86 (m, 3H); 7,76 (m, 2H); 7,54 (m, 2H); 7,29 (m, 4H); 6,93 (m, 2H); 6,79 (s, 1H); 6,49 (d, 1H,  $J = 15,9$  Hz); 4,00 (t, 2H,  $J = 6,6$  Hz); 2,41 (s, 3H); 1,80 (m, 2H); 1,52-1,19 (m, 12H); 0,89 (m, 3H). RMN de  $^{13}\text{C}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  169,51; 165,42; 162,96; 161,53; 152,28; 146,97; 140,18; 130,14; 129,62; 127,07; 126,69; 126,49; 126,18; 125,02; 122,41; 114,95; 113,89; 97,40; 68,22; 31,87; 29,52; 29,37; 29,26; 29,14; 26,00; 22,68; 21,45; 14,12. EA, calc. para  $\text{C}_{34}\text{H}_{37}\text{NO}_4$ , 523,66 g/mol: C 77,98, H 7,12, N 2,67 encontrado: C 77,81, H 7,12, N 2,78.

Dados do (*E*)-4-(3-(4-nitrofenil)isoxazol-5-il)fenil 3-(4-(nonilóxi)fenil)acrilato (**71e**): Sólido branco, rendimento: 12%. RMN de  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  8,35 (m, 2H); 8,05 (m, 2H); 7,87 (m, 3H); 7,54 (m, 2H); 7,33 (m, 2H); 6,93 (m, 2H); 6,88 (s, 1H); 6,49 (d, 1H,  $J = 15,9$  Hz); 4,00 (t, 2H,  $J = 6,6$  Hz); 1,80 (m, 2H); 1,53-1,21 (m, 12H); 0,88 (m, 3H). RMN de  $^{13}\text{C}$  (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  170,76; 165,36; 161,63; 161,21; 152,73; 148,71; 147,15; 135,15; 130,18; 127,68; 127,18; 126,45; 124,37; 124,23; 122,61; 115,00; 113,76; 97,44; 68,26; 31,88; 29,53; 29,38; 29,26; 29,15; 26,00; 22,68; 14,12. EA, calc. para  $\text{C}_{33}\text{H}_{34}\text{N}_2\text{O}_6$ , 554,63 g/mol: C 71,46, H 6,18, N 5,05 encontrado: C 70,82, H 6,35, N 5,05.

Dados do (*E*)-4-(3-(4-(2-etilhexilóxi)fenil)isoxazol-5-il)fenil 13-(4-(noniloxi)fenil)acrilato (**71f**): Sólido branco, rendimento: 42%. RMN de  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7,83 (m, 5H); 7,53 (m, 2H); 7,30 (m, 2H); 6,97 (m, 4H); 6,76 (s, 1H); 6,49 (d, 1H,  $J = 15,9$  Hz); 3,99 (t, 2H,  $J = 6,6$  Hz); 3,90 (d, 2H,  $J = 5,8$  Hz);



1,78 (m, 3H); 1,58-1,19 (m, 20H); 0,92 (m, 9H). RMN de  $^{13}\text{C}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  169,36; 165,42; 162,68; 161,51; 160,87; 152,23; 146,95; 130,13; 128,12; 127,05; 126,48; 125,06; 122,39; 121,18; 114,93; 114,85; 113,89; 97,24; 70,58; 68,21; 39,32; 31,87; 30,49; 29,52; 29,37; 29,26; 29,13; 29,07; 25,99; 23,82; 23,05; 22,68; 14,13; 14,11; 11,12. EA, calc. para  $\text{C}_{41}\text{H}_{51}\text{NO}_5$ , 637,85 g/mol: C 77,20, H 8,06, N 2,20 encontrado: C 76,62, H 8,09, N 2,29.



**Procedimento** (Síntese dos compostos **82**, **83**, **84** e **85**): Procedimento 2 da reação de esterificação dos compostos **19a-b**.

Dados da 4-(5-(4-(octilóxi)fenil)isoxazolina-3-il)fenil 4-(octilóxi)benzoato (**82**): Sólido branco perolado (acetinado), rendimento: 53%, temperaturas de transição ( $^{\circ}\text{C}$ ): (aquecimento) Cr 140,4 SmB 148,9 Iso/(resfriamento) Iso 147,7 SmC 143 SmB 114,7 Cr. RMN de  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  8,22 – 8,01 (m, 2H); 7,85 – 7,67 (m, 2H); 7,34 – 7,22 (m, 4H); 7,05 – 6,95 (m, 2H); 6,95 – 6,83 (m, 2H); 5,69 (dd,  $J = 10,9$  Hz, 8,6 Hz, 1H); 4,05 (t,  $J = 6,6$  Hz, 2H); 3,96 (t,  $J = 6,6$  Hz, 2H); 3,73 (dd,  $J = 16,6$  Hz, 10,9 Hz, 1H); 3,33 (dd,  $J = 16,6$  Hz, 8,6 Hz, 1H); 1,93 – 1,70 (m, 4H); 1,58 – 1,20 (m, 20H); 0,99 – 0,80 (m, 6H). RMN de  $^{13}\text{C}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  164,75; 163,83; 159,38; 155,64; 152,53; 132,57; 132,46; 128,04; 127,49; 127,32; 122,38; 121,31; 114,87; 114,49; 82,85; 68,50; 68,24; 43,05; 31,94; 31,93; 29,48; 29,46; 29,37; 29,35; 29,23; 26,17; 26,12; 22,79; 14,23.

Dados da 4-(3-(4-(octilóxi)fenil)isoxazolina-5-il)fenil 4-(octilóxi)benzoato (**83**): Sólido branco perolado (acetinado), rendimento: 49%, PF: 129,1  $^{\circ}\text{C}$  ( $T_{\text{pico}}$ ). RMN de  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  8,24 – 8,02 (m, 2H); 7,72 – 7,51 (m, 2H); 7,51 – 7,33 (m, 2H); 7,28 – 7,14 (m, 2H); 7,05 – 6,82 (m, 4H); 5,72 (dd,  $J = 10,9$  Hz, 8,1 Hz, 1H); 4,04 (t,  $J = 6,6$  Hz, 2H); 3,98 (t,  $J = 6,6$  Hz, 2H); 3,76 (dd,  $J = 16,5$

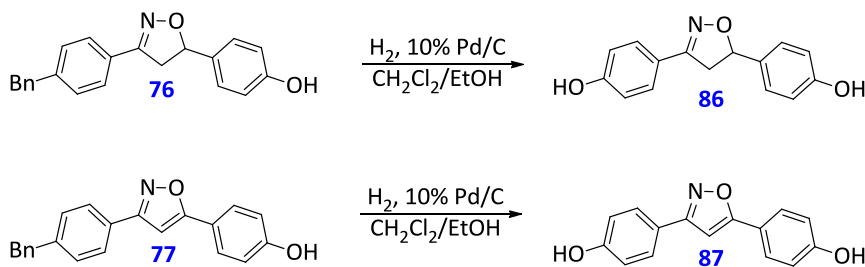
Hz, 10,8 Hz, 1H); 3,33 (dd,  $J = 16,6$  Hz, 8,1 Hz, 1H); 1,89 – 1,71 (m, 4H); 1,54 – 1,21 (m, 20H); 0,97 – 0,80 (m, 6H). RMN de  $^{13}\text{C}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  165,01; 163,72; 160,88; 155,88; 151,00; 138,67; 132,40; 128,40; 127,16; 122,23; 121,78; 121,50; 114,82; 114,43; 81,90; 68,47; 68,28; 43,64; 31,92; 29,46; 29,45; 29,34; 29,29; 29,22; 26,13; 26,11; 22,78; 14,22.

Dados do 4-(5-(4-(octilóxi)fenil)isoxazol-3-il)fenil 4-(octilóxi)benzoato (**84**): Sólido branco perolado (acetinado), rendimento: 34%, temperaturas de transição ( $^{\circ}\text{C}$ ): (aquecimento) Cr 99,9 SmC 182,7 N 246,8 Iso/(resfriamento) Iso 245,1 N 178,4 SmC 85 Cr. RMN de  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  8,24 – 8,10 (m, 2H); 8,00 – 7,84 (m, 2H); 7,84 – 7,68 (m, 2H); 7,43 – 7,28 (m, 2H); 7,06 – 6,92 (m, 4H); 6,69 (s, 1H); 4,13 – 3,94 (m, 4H); 1,92 – 1,71 (m, 4H); 1,59 – 1,20 (m, 20H); 1,00 – 0,80 (m, 6H). RMN de  $^{13}\text{C}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  170,74; 164,82; 163,82; 162,36; 160,93; 152,50; 132,47; 128,12; 127,55; 127,00; 122,50; 121,39; 120,13; 115,06; 114,49; 96,12; 68,50; 68,35; 31,94; 29,49; 29,47; 29,37; 29,36; 29,31; 29,24; 26,16; 26,13; 22,79; 14,23.

Dados do 4-(3-(4-(octilóxi)fenil)isoxazol-5-il)fenil 4-(octilóxi)benzoato (**85**): Sólido branco perolado (acetinado), rendimento: 33%, temperaturas de transição ( $^{\circ}\text{C}$ ): (aquecimento) Cr 90,6 Cr1 103,5 SmC 198,1 N 241,3 Iso/(resfriamento) Iso 236,4 N 187,2 SmC 86,9 Cr1 72,1 Cr. RMN de  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  8,24 – 8,05 (m, 2H); 7,99 – 7,85 (m, 2H); 7,85 – 7,70 (m, 2H); 7,39 – 7,30 (m, 2H); 7,06 – 6,96 (m, 4H); 6,76 (s, 1H); 4,12 – 3,93 (m, 4H); 1,98 – 1,68 (m, 4H); 1,59 – 1,23 (m, 20H); 0,98 – 0,81 (m, 6H). RMN de  $^{13}\text{C}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  169,52; 164,72; 163,88; 162,82; 160,79; 152,58; 132,49; 128,30; 127,21; 125,27; 122,66; 121,44; 121,25; 114,99; 114,52; 97,41; 68,52; 68,29; 31,95; 31,94; 29,50; 29,46; 29,37; 29,35; 29,23; 26,17; 26,12; 22,79; 14,23.

## SÍNTESE DOS COMPOSTOS DO CAPÍTULO 6

### Reação de Hidrogenólise

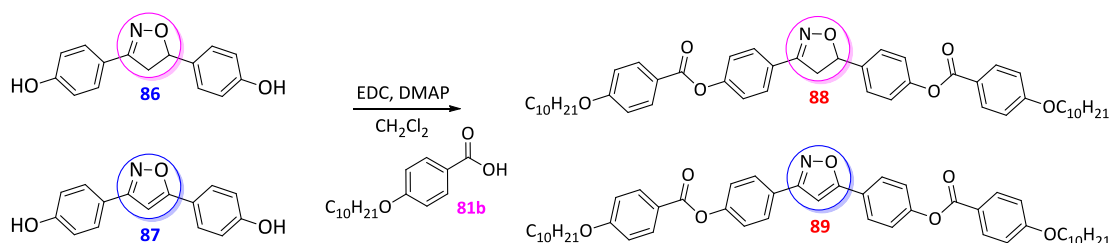


**Procedimento** (Síntese dos compostos **86** e **87**): Procedimento da reação de hidrogenólise dos compostos **23a-b**.

Dados do 4,4'-(isoxazolina-3,5-diil)difenol (**86**): Sólido alaranjado (pó), rendimento: 98%. RMN de  $^1\text{H}$  (300 MHz, Acetona- $\text{d}^6$ )  $\delta$  7,64 – 7,51 (m, 2H); 7,31 – 7,19 (m, 2H); 6,99 – 6,76 (m, 4H); 5,59 (dd,  $J$  = 10,7 Hz, 8,9 Hz, 1H); 3,75 (dd,  $J$  = 16 Hz, 7, 10,7 Hz, 1H); 3,29 (dd,  $J$  = 16,8 Hz, 8,9 Hz, 1H); 2,91 (s, 2H).

Dados do 4,4'-(isoxazol-3,5-diil)difenol (**87**): Sólido alaranjado (pó), rendimento: 75%. RMN de  $^1\text{H}$  (300 MHz, Acetona- $\text{d}^6$ )  $\delta$  8,84 (s, 1H); 7,84 – 7,72 (m, 4H); 7,05 (s, 1H); 7,05 – 6,91 (m, 4H).

### Reação de Esterificação



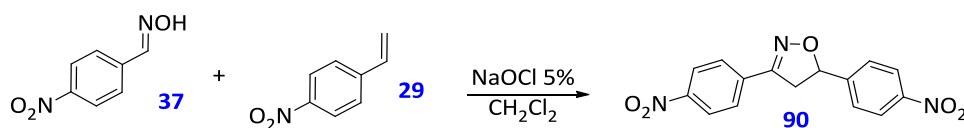
**Procedimento** (Síntese dos compostos **88** e **89**): Procedimento 2 da reação de esterificação dos compostos **19a-b**. Os difenóis **86** e **87** foram utilizados sem prévia purificação.

Dados da isoxazolina-3,5-diilbis(4,1-fenileno) bis(4-(decilóxi)benzoato) (**88**): Sólido branco perolado (acetinado), rendimento: 20%, temperaturas de transição ( $^{\circ}\text{C}$ ): (aquecimento) Cr 47,9 Cr1 132,2 SmC 185,2 Iso/(resfriamento) Iso 186 N 181,8 SmC 121,8 Cr1 35 Cr. RMN de  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  8,21 – 8,03 (m, 4H); 7,88 – 7,65 (m, 2H); 7,53 – 7,37 (m, 2H); 7,32 – 7,16 (m, 4H); 7,08 – 6,77 (m, 4H); 5,78 (dd,  $J$  = 10,9 Hz, 8,2 Hz, 1H); 4,13 – 3,97 (m, 4H); 3,80 (dd,  $J$  = 16,6 Hz, 11,0 Hz, 1H); 3,37 (dd,  $J$  = 16,6 Hz, 8,2 Hz, 1H); 1,92 – 1,72 (m, 4H); 1,56 – 1,14 (m, 28H); 0,98 – 0,79 (m, 6H). RMN de  $^{13}\text{C}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  165,00; 164,73; 163,84; 163,74; 155,58; 152,65; 151,12; 138,38; 132,47; 132,43; 128,12; 127,20; 127,07; 122,42; 122,32; 121,51; 121,30; 114,50; 114,45; 82,38; 68,48; 43,40; 32,03; 29,69; 29,68; 29,49; 29,45; 29,23; 26,12; 22,81; 14,25.

Dados do isoxazol-3,5-diilbis(4,1-fenileno) bis(4-(decilóxi)benzoato) (**89**): Sólido branco perolado (acetinado), rendimento: 15%, temperaturas de

transição (°C): (aquecimento) Cr 67,6 Cr1 159 SmC 251,8 N >275 Iso/(resfriamento) Iso >275 N 142,4 SmC 147,5 Cr1 61,3 Cr. RMN de  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  8,22 – 8,10 (m, 4H); 8,02 – 7,84 (m, 4H); 7,49 – 7,29 (m, 4H); 7,08 – 6,94 (m, 4H); 6,83 (s, 1H); 4,06 (t,  $J$  = 6,5 Hz, 4H); 2,01 – 1,69 (m, 4H); 1,65 – 1,19 (m, 28H); 0,98 – 0,78 (m, 6H). RMN de  $^{13}\text{C}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  170,00; 164,82; 164,73; 163,91; 163,85; 162,51; 152,73; 152,64; 132,52; 132,50; 128,19; 127,29; 126,76; 125,11; 122,74; 122,59; 121,39; 121,25; 114,55; 114,52; 97,62; 68,53; 32,04; 29,70; 29,51; 29,46; 29,25; 26,13; 22,83; 14,26 (1 sinal sobreposto na região alifática).

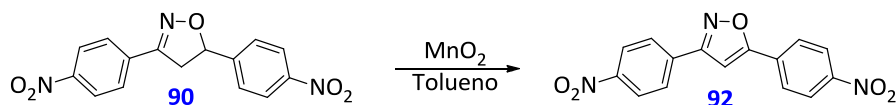
### Reação de Cicloadição [3+2] 1;3-Dipolar



**Procedimento** (Síntese do composto **90**): Procedimento 2 da reação de cicloadição dos compostos **22a-b**.

Dados da 3,5-bis(4-nitrofenil)-isoxazolina (**90**): Sólido alaranjado (cristalino), rendimento: 65%, PF: 173-178°C (Lit. 173-174°C)<sup>153</sup>. RMN de  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  8,32 – 8,22 (m, 4H); 7,96 – 7,74 (m, 2H); 7,64 – 7,53 (m, 2H); 5,94 (dd,  $J$  = 11,3 Hz, 7,9 Hz, 1H); 3,93 (dd,  $J$  = 16,7 Hz, 11,3 Hz, 1H); 3,35 (dd,  $J$  = 16,7 Hz, 7,9 Hz, 1H). RMN de  $^{13}\text{C}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  165,11; 154,65; 148,84; 147,49; 134,98; 127,70; 126,72; 124,36; 124,27; 82,27; 42,92.

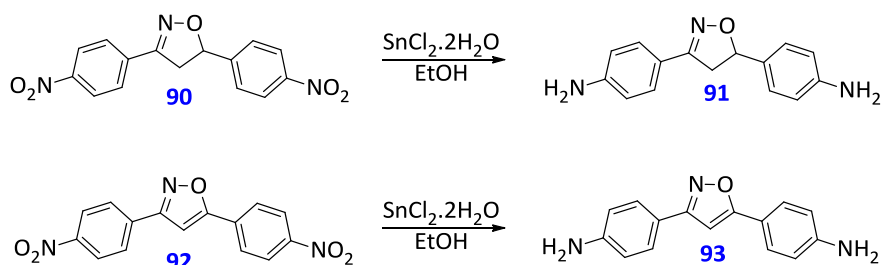
### Reação de Oxidação



**Procedimento 4** (Síntese do composto **92**): Em um balão monotubulado, adaptado com aparelho de Dean-Stark e condensador de refluxo, foram adicionados a isoxazolina **90** (1 mmol), o dióxido de manganês ( $\text{MnO}_2$  - 15 mmol) e o tolueno (40 mL). A mistura foi deixada sob refluxo durante 48 horas. Após o término, a mistura foi filtrada sobre celite, lavada com metanol e, após, foi concentrada. O produto não foi purificado.

Dados do 3,5-bis(4-nitrofenil)isoxazol (**92**): Sólido alaranjado (cristalino), rendimento: 50%, PF: >250°C. RMN de  $^1\text{H}$  (300 MHz, Metanol- $d^4$ )  $\delta$  8,27 – 8,17 (m, 2H); 8,17 – 8,04 (m, 2H); 8,04 – 7,85 (m, 5H).

## Reação de Redução do Grupo Nitro

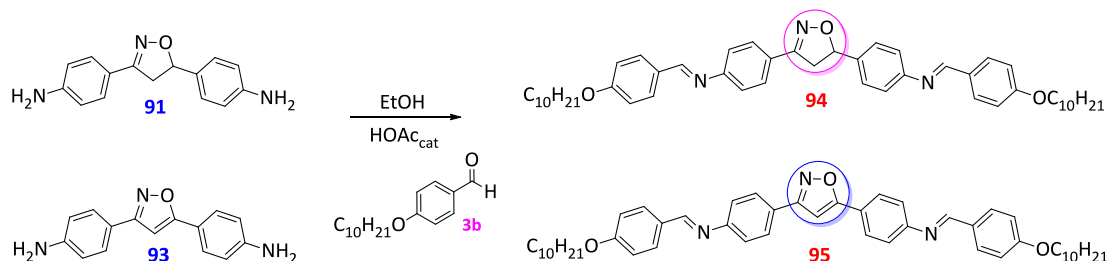


**Procedimento** (Síntese dos compostos **91** e **93**): Procedimento da reação de redução do grupo nitro do composto **31**.

Dados da 4,4'-(isoxazolina-3,5-diil)dianilina (**91**): Sólido alaranjado (cristalino), rendimento: 93%. RMN de  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7,54 – 7,42 (m, 2H); 7,23 – 7,11 (m, 2H); 6,76 – 6,55 (m, 4H); 5,55 (dd,  $J = 10,7$  Hz, 8,8 Hz, 1H); 4,05 – 3,70 (m, 4H); 3,62 (dd,  $J = 16,5$  Hz, 10,7 Hz, 1H); 3,26 (dd,  $J = 16,5$  Hz, 8,8 Hz, 1H).

Dados do 4,4'-(isoxazol-3,5-diil)dianilina (**93**): Sólido alaranjado (cristalino), rendimento: 80%. RMN de  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7,71 – 7,56 (m, 4H); 6,79 – 6,68 (m, 4H); 6,54 (s, 1H).

## Reação de Adição de Amina



**Procedimento** (Síntese dos compostos **94** e **95**): Procedimento da reação de adição de amina do composto **45**.

Dados da (NE,N'E)-4,4'-(isoxazolina-3,5-diil)bis(N-(4-(decilóxi)benzilideno)anilina) (**94**): Sólido rosado (pó), rendimento: 76%, temperaturas de transição ( $^{\circ}\text{C}$ ): (aquecimento) Cr 143 SmC 211 Iso. RMN de  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  8,39 (s, 1H); 8,37 (s, 1H); 7,91 – 7,79 (m, 4H); 7,79 – 7,68 (m, 2H); 7,47 – 7,37 (m, 2H); 7,27 – 7,15 (m, 4H); 7,04 – 6,91 (m, 4H); 5,76 (dd,  $J = 10,9$  Hz, 8,4 Hz, 1H); 4,40 – 4,00 (m, 4H); 3,80 (dd,  $J = 16,6$  Hz, 10,9 Hz, 1H); 3,39 (dd,  $J = 16,6$  Hz, 8,4 Hz, 1H); 1,93 – 1,71 (m, 4H); 1,54 – 1,16 (m, 28H); 0,95 – 0,81 (m, 6H).

Dados do (*NE,N'E*)-4,4'-(isoxazol-3,5-diil)bis(*N*-(4-(decilóxi)benzilideno)anilina) (**95**): Sólido amarelado (pó), rendimento: 25%, temperaturas de transição (°C): (aquecimento) Cr 150 SmC >275 Iso. RMN de <sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 8,43 (s, 1H); 8,42 (s, 1H); 8,04 – 7,72 (m, 8H); 7,42 – 7,15 (m, 4H); 7,04 – 6,93 (m, 4H); 6,82 (s, 1H); 4,03 (t, *J* = 6,5 Hz, 4H); 1,86 – 1,77 (m, 4H); 1,28 (s, 28H); 0,89 (t, *J* = 6,6 Hz, 6H).



## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) De Gennes, P.-G. Soft Matter. *Rev. Mod. Phys.* **1992**, 64 (3), 645–648.
- (2) Madhusudana, N. V. On Some Liquid Crystals Made of Banana-Shaped Molecules and Their Mixtures with Rod-like Molecules. *Liq. Cryst.* **2009**, 36 (10–11), 1173–1184.
- (3) Choi, S. W.; Izumi, T.; Hoshino, Y.; Takanishi, Y.; Ishikawa, K.; Watanabe, J.; Takezoe, H. Circular-Polarization-Induced Enantiomeric Excess in Liquid Crystals of an Achiral, Bent-Shaped Mesogen. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2006**, 45 (9), 1382–1385.
- (4) Selmann, J.; Müller, K.; Klein, S.; Lehmann, M. V-Shaped Nematogens with the “Magic Bent Angle”. *Chem. Commun. (Camb)*. **2011**, 47 (23), 6680–6682.
- (5) Niori, T.; Sekine, T.; Watanabe, J.; Furukawa, T.; Takezoe, H. Distinct Ferroelectric Smectic Liquid Crystals Consisting of Banana Shaped Achiral Molecules. *J. Mater. Chem.* **1996**, 6 (7), 1231.
- (6) Murthy, H. N. S.; Sadashiva, B. K. Banana-Shaped Mesogens: Effect of Lateral Substituents on Seven-Ring Esters Containing a Biphenyl Moiety. *Liq. Cryst.* **2002**, 29 (9), 1223–1234.
- (7) Reddy, R. A.; Tschierske, C. Bent-Core Liquid Crystals: Polar Order, Superstructural Chirality and Spontaneous Desymmetrisation in Soft Matter Systems. *J. Mater. Chem.* **2006**, 16 (10), 907–961.
- (8) Elamain, O.; Hegde, G.; Komitov, L. Alignment and Alignment Transition of Bent Core Nematics. *Appl. Phys. Lett.* **2013**, 103 (2), 2–5.
- (9) Walba, D. M.; Körblova, E.; Shao, R.; MacLennan, J. E.; Link, D. R.; Glaser, M. A.; Clark, N. A. A Ferroelectric Liquid Crystal Conglomerate Composed of Racemic Molecules. *Science*. **2000**, 288 (5474), 2181–2184.
- (10) Mathews, M.; Zola, R. S.; Yang, D.; Li, Q. Thermally, Photochemically and Electrically Switchable Reflection Colors from Self-Organized Chiral Bent-Core Liquid Crystals. *J. Mater. Chem.* **2011**, 21 (7), 2098–2103.
- (11) Haertling, G. H. Ferroelectric Ceramics: History and Technology. *J. Am.*

*Ceram. Soc.* **1999**, 82 (4), 797–818.

(12) Walba, D. M.; Körblova, E.; Shao, R.; MacLennan, J. E.; Link, D. R.; Glaser, M. A.; Clark, N. A. A Ferroelectric Liquid Crystal Conglomerate Composed of Racemic Molecules. *Science*. **2000**, 288 (5474), 2181–2184.

(13) Choi, S.-W.; Kang, S.; Takanishi, Y.; Ishikawa, K.; Watanabe, J.; Takezoe, H. Intrinsic Chiral Domains Enantioselectively Segregated from Twisted Nematic Cells of Bent-Core Mesogens. *Chirality* **2007**, 19 (4), 250–254.

(14) Nakata, M.; Link, D. R.; Araoka, F.; Thisayukta, J.; Takanishi, Y.; Ishikawa, K.; Watanabe, J.; Takezoe, H. A Racemic Layer Structure in a Chiral Bent-Core Ferroelectric Liquid Crystal. *Liq. Cryst.* **2001**, 28 (9), 1301–1308.

(15) Gesekus, G.; Dierking, I.; Gerber, S.; Wulf, M.; Vill, V. Chiral Banana Liquid Crystals Derived from Sugars. *Liq. Cryst.* **2004**, 31 (2), 145–152.

(16) Reddy, R. A.; Sadashiva, B. K.; Baumeister, U. Liquid Crystalline Properties of Unsymmetrical Bent-Core Compounds Containing Chiral Moieties. *J. Mater. Chem.* **2005**, 15 (32), 3303–3316.

(17) Niwano, H.; Nakata, M.; Thisayukta, J.; Link, D. R.; Takezoe, H.; Watanabe, J. Chiral Memory on Transition between the B2 and B4 Phases in an Achiral Banana-Shaped Molecular System. *J. Phys. Chem. B* **2004**, 108 (39), 14889–14896.

(18) Etxebarria, J.; Blanca Ros, M. Bent-Core Liquid Crystals in the Route to Functional Materials. *J. Mater. Chem.* **2008**, 18 (25), 2919.

(19) Gallardo, H.; Bryk, F. R.; Vieira, A. A.; Frizon, T. E.; Conte, G.; Souz, B. S.; Ecche, J.; Bechtold, I. H. Optical and Thermal Properties of Unsymmetrical Liquid Crystalline Compounds Based on Isoxazole. *Liq. Cryst.* **2009**, 36 (8), 839–845.

(20) Han, J.; Chang, X. Y.; Zhu, L. R.; Wang, Y. M.; Meng, J. Ben; Lai, S. W.; Chui, S. S. Y. Synthesis and Liquid Crystal Properties of a New Class of Calamitic Mesogens Based on Substituted 2,5-Diaryl-1,3,4-Thiadiazole Derivatives with Wide Mesomorphic Temperature Ranges. *Liq. Cryst.* **2008**, 35 (12), 1379–1394.

(21) Dingemans, T. .; Madsen, L. .; Zafiropoulos, N. .; Lin, W.; Samulski, E. .

- Uniaxial and Biaxial Nematic Liquid Crystals. *Philos. Trans. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.* **2006**, 364 (1847), 2681–2696.
- (22) Reinitzer, F. Beiträge Zur Kenntniss Des Cholesterins. *Monatshefte für Chemie - Chem. Mon.* **1888**, 9 (1), 421–441.
- (23) Lehmann, O. Über Fließende Krystalle. *Zeitschrift für Phys. Chemie* **1889**, 4, 462–472.
- (24) Cristiano, R. Materiais Moleculares Funcionais Contendo *N*-Heterociclos: Síntese e Estudo de Suas Propriedades Ópticas e Térmicas, Universidade Federal de Santa Catarina, 2008.
- (25) Singh, S.; Dunmur, D. A. . *Liquid Crystals: Fundamentals*; World Scientific: Singapore, 2002.
- (26) Yamada, M.; Itoh, T.; Nakagawa, R.; Hirao, A.; Nakahama, S. I.; Watanabe, J. Synthesis of Side-Chain Liquid Crystalline Homopolymers and Block Copolymers with Cyanobiphenyl Moieties as the Mesogen by Living Anionic Polymerization and Their Thermotropic Phase Behavior. *Macromolecules* **1999**, 32 (2), 282–289.
- (27) Pereira, F. V.; Merlo, A. A.; Da Silveira, N. P. Behaviour of Mesogenic Side Group Polyacrylates in Dilute and Semidilute Regime. *Polymer (Guildf)*. **2002**, 43 (14), 3901–3908.
- (28) Merlo, A. A.; Ritter, O. M. S.; Pereira, F. V.; Vieira, C. H.; Silveira, N. P. da. Chiral Liquid-Crystalline Polyacrylates from (S)-(-)-2-Methyl-1-Butanol. Synthesis, Mesomorphic Properties and Light Scattering. *J. Braz. Chem. Soc.* **2001**, 12 (2), 184–191.
- (29) Passo, J. A.; Vilela, G. D.; Schneider, P. H.; Ritter, O. M. S.; Merlo, A. A. Disubstituted 3,5-Isoxazolines. An Easy Route to Polymer Liquid Crystal Materials. *Liq. Cryst.* **2008**, 35 (7), 833–840.
- (30) Noirez, L.; Boeffel, C.; Daoud-Aladine, A. Scaling Laws in Side-Chain Liquid Crystalline Polymers: Experimental Evidence of Main-Chain Layer Hopping in the Smectic Phase. *Phys. Rev. Lett.* **1998**, 80 (7), 1453–1456.
- (31) Goodby, J. W. Chirality in Liquid Crystals. *J. Mater. Chem.* **1991**, 1 (3), 307.

- (32) Sadashiva, B. K. Molecular Structure and Chiral Liquid Crystalline Phases. *Sci. York* **1999**, 53 (1), 213–222.
- (33) Tschierske, C. Non-Conventional Liquid Crystals - the Importance of Micro-Segregation for Self-Organisation. *J. Mater. Chem.* **1998**, 8 (7), 1485–1508.
- (34) Tschierske, C. Micro-Segregation, Molecular Shape and Molecular Topology – Partners for the Design of Liquid Crystalline Materials with Complex Mesophase Morphologies. *J. Mater. Chem.* **2001**, 11, 2647–2671.
- (35) Yelamaggad, C. V.; Shashikala, I.; Shankar Rao, D. S.; Krishna Prasad, S. Bent-Core V-Shaped Mesogens Consisting of Salicylaldimine Mesogenic Segments: Synthesis and Characterization of Mesomorphic Behaviour. *Liq. Cryst.* **2004**, 31 (7), 1027–1036.
- (36) Saez, I. M.; Goodby, J. W. Supermolecular Liquid Crystals. *Struct. Bond.* **2007**, 128, 1–62.
- (37) Gorecka, E.; Pocięcha, D.; Mieczkowski, J.; Matraszek, J.; Guillon, D.; Donnio, B. Axially Polar Columnar Phase Made of Polycatenar Bent-Shaped Molecules. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126 (49), 15946–15947.
- (38) Nakata, M. Chirality and Polarity in Bent-Core Liquid Crystals, 2006.
- (39) Mesquita, A. Síntese e Caracterização Estrutural e Dielétrica de Compostos Ferroelétricos  $\text{Pb}_{(1-x)}\text{R}_x\text{Zr}_{0,40}\text{Ti}_{0,60}\text{O}_3$  (R = La, Ba), 2011.
- (40) Lines, M.; Glass, A. *Principles and Applications of Ferroelectrics and Related Materials*; Clarendon Press, Oxford, 1979.
- (41) Valasek, J. Piezo-Electric and Allied Phenomena in Rochelle Salt. *Phys. Rev.* **1921**, 17 (4), 475–481.
- (42) Lente, M. H.; Póvoa, J. M.; Eiras, J. A. O Processo de Polarização Em Cerâmicas de PZT. *Cerâmica* **2000**, 46 (298), 61–66.
- (43) Singh, S. Phase Transitions in Liquid Crystals. *Phys. Rep.* **2000**, 324 (2–4), 107–269.
- (44) Meyer, R. B.; Liebert, L.; Strzelecki, L.; Keller, P. Ferroelectric Liquid Crystals. *J. Phys. Lettres* **1975**, 36, 69–71.

- (45) Meyer, R. B. Ferroelectric Liquid Crystals; A Review. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1977**, 40 (1), 33–48.
- (46) Clark, N. A.; Lagerwall, S. T. Submicrosecond Bistable Electro-Optic Switching in Liquid Crystals. *Appl. Phys. Lett.* **1980**, 36 (11), 899–901.
- (47) Takezoe, H.; Takanishi, Y. Bent-Core Liquid Crystals: Their Mysterious and Attractive World. *Japanese J. Appl. Physics, Part 1 Regul. Pap. Short Notes Rev. Pap.* **2006**, 45 (2 A), 597–625.
- (48) J.C. Rouillon M. Laguerre, H.T. Nguyen and M.F. Achard, J. P. M. New Banana-Shaped Thiobenzoate Liquid Crystals with B6, B1 and B2 Phases. *J. Mater. Chem.* **2001**, 11 (Dcc), 2946–2950.
- (49) Marik, M.; Jana, D.; Majumder, K. C.; Chaudhuri, B. K. Dielectric Behavior in B1 and B2 Phases Composed of Unsymmetrical Bent Shaped Liquid Crystal Molecules. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **2015**, 606 (1), 111–125.
- (50) Pelz, K.; Weissflog, W.; Baumeister, U.; Diele, S. Various Columnar Phases Formed by Bent-Core Mesogens. *Liq. Cryst.* **2003**, 30 (10), 1151–1158.
- (51) Szydłowska, J.; Mieczkowski, J.; Matraszek, J.; Bruce, D. W.; Gorecka, E.; Pocięcha, D.; Guillon, D.; Pochiecha, D.; Guillon, D. Bent-Core Liquid Crystals Forming Two- and Three-Dimensional Modulated Structures. *Phys. Rev. E* **2003**, 67, 031702–031705.
- (52) Bedel, J. P.; Rouillon, J. C.; Marcerou, J. P.; Laguerre, M.; Nguyen, H. T.; Achard, M. F. Novel Mesophases in Fluorine Substituted Banana-Shaped Mesogens. *Liq. Cryst.* **2000**, 27 (11), 1411–1421.
- (53) Subrao, M.; Bhagavath, P.; Bhat, S. G.; Sharada Ramachandra, G.; Potukuchi, D. M.; Maddasani, S. Four Ring Achiral Ferroelectric Liquid Crystals of 1,2,4-Oxadiazoles: Synthesis and Characterisation. *Liq. Cryst.* **2016**, 43 (3), 400–410.
- (54) Balamurugan, S.; Kannan, P.; Chuang, M. T.; Wu, S. L. Antiferroelectric Bent-Core Liquid Crystals for Molecular Switching Applications. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2010**, 49 (16), 7121–7128.
- (55) Nádasi, H.; Lischka, C.; Weissflog, W.; Wirth, I.; Diele, S.; Pelzl, G.; Kresse, H. B 2 -B 4 Dimorphism in a New Series of Banana-Shaped Mesogens.

*Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **2003**, 399 (1), 69–84.

(56) Westphal, E.; Gallardo, H.; Caramori, G. F.; Sebastián, N.; Tamba, M. G.; Eremin, A.; Kawauchi, S.; Prehm, M.; Tschierske, C. Polar Order and Symmetry Breaking at the Boundary between Bent-Core and Rodlike Molecular Forms: When 4-Cyanoresorcinol Meets the Carbosilane End Group. *Chem. - A Eur. J.* **2016**, 22 (24), 8181–8197.

(57) Pelzl, G.; Diele, S.; Weissflog, W. Banana-Shaped Compounds—A New Field of Liquid Crystals. *Adv. Mater.* **1999**, 11 (9), 707–724.

(58) Thisayukta, J.; Takezoe, H.; Watanabe, J. Study on Helical Structure of the B4 Phase Formed from Achiral Banana-Shaped Molecule. *Japanese J. Appl. Physics, Part 1 Regul. Pap. Short Notes Rev. Pap.* **2001**, 40 (5 A), 3277–3287.

(59) Takanishi, Y.; Ishikawa, K.; Watanabe, J.; Takezoe, H.; Yamashita, M.; Kawase, K. Terahertz Spectroscopy in Smectic Phases of a Bent-Core Molecule. *Phys. Rev. E - Stat. Nonlinear, Soft Matter Phys.* **2005**, 71 (6), 2–4.

(60) Araoka, F.; Ha, N. Y.; Kinoshita, Y.; Park, B.; Wu, J. W.; Takezoe, H. Twist-Gram-Boundary Structure in the B4 Phase of a Bent-Core Molecular System Identified by Second Harmonic Generation Circular Dichroism Measurement. *Phys. Rev. Lett.* **2005**, 94 (13), 1–4.

(61) Thisayukta, J.; Nakayama, Y.; Kawauchi, S.; Takezoe, H.; Watanabe, J. Distinct Formation of a Chiral Smectic Phase in Achiral Banana-Shaped Molecules with a Central Core Based on a 2,7-Dihydroxynaphthalene Unit. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122 (31), 7441–7448.

(62) Hough, L. E.; Jung, H. T.; Krüerke, D.; Heberling, M. S.; Nakata, M.; Jones, C. D.; Chen, D.; Link, D. R.; Zasadzinski, J.; Heppke, G.; et al. Helical Nanofilament Phases. *Science*. **2009**, 325 (5939), 456–460.

(63) Tsai, E.; Richardson, J. M.; Korblova, E.; Nakata, M.; Chen, D.; Shen, Y.; Shao, R.; Clark, N. A.; Walba, D. M. A Modulated Helical Nanofilament Phase. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2013**, 52 (20), 5254–5257.

(64) Walba, D. M.; Eshdat, L.; Korblova, E.; Shoemaker, R. K. On the Nature of the B4 Banana Phase: Crystal or Not a Crystal? *Cryst. Growth Des.* **2005**, 5



(6), 2091–2099.

(65) Yamada, K.; Kang, S.; Takimoto, K.; Hattori, M.; Shirata, K.; Kawauchi, S.; Deguchi, K.; Shimizu, T.; Watanabe, J. Structural Analysis of a Banana-Liquid Crystal in the B4 Phase by Solid-State NMR. *J. Phys. Chem. B* **2013**, *117* (22), 6830–6838.

(66) Yoon, D. K.; Yi, Y.; Shen, Y.; Korblova, E. D.; Walba, D. M.; Smalyukh, I. I.; Clark, N. A. Orientation of a Helical Nanofilament (B4) Liquid-Crystal Phase: Topographic Control of Confinement, Shear Flow, and Temperature Gradients. *Adv. Mater.* **2011**, *23* (17), 1962–1967.

(67) Chen, D.; MacLennan, J. E.; Shao, R. Chirality-Preserving Growth of Helical Filaments in the B4 Phase of Bent-Core Liquid Crystals. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 12656–12663.

(68) Zhu, C.; Wang, C.; Young, A.; Liu, F.; Gunkel, I.; Chen, D.; Walba, D.; MacLennan, J.; Clark, N.; Hexemer, A. Probing and Controlling Liquid Crystal Helical Nanofilaments. *Nano Lett.* **2015**, *15* (5), 3420–3424.

(69) Glettner, B.; Hein, S.; Reddy, R. A.; Baumeister, U.; Tschierske, C. Cyclic Ureas as Novel Building Blocks for Bent-Core Liquid Crystals. *Chem. Commun. (Camb)*. **2007**, No. 25, 2596–2598.

(70) Nádasi, H.; Weissflog, W.; Eremin, A.; Pelzl, G.; Diele, S.; Das, B.; Grande, S. Ferroelectric and Antiferroelectric “Banana Phases” of New Fluorinated Five-Ring Bent-Core Mesogens. *J. Mater. Chem.* **2002**, *12*, 1316–1324.

(71) Alaasar, M.; Prehm, M.; Tschierske, C. Helical Nano-Crystallite (HNC) Phases: Chirality Synchronization of Achiral Bent-Core Mesogens in a New Type of Dark Conglomerates. *Chem. - A Eur. J.* **2016**, *22* (19), 6583–6597.

(72) Hegde, R. S.; Kumar, J.; Prasad, V.; Monika, M. The First Examples of V-Shaped Compounds Exhibiting a B5 Mesophase and a Direct Transition from the Isotropic to a Polar Biaxial Smectic A Mesophase. *J. Mol. Liq.* **2018**, *249*, 97–105.

(73) Bragg, S. W. H. The Structure of Organic Crystals. *Proc. Phys. Soc. London* **1921**, *34* (1), 33–50.

- (74) Pelzl, G.; Wirth, I.; Weissflog, W. The First “banana Phase” Found in an Original Vorländer Substance. *Liq. Cryst.* **2001**, 28 (7), 969–972.
- (75) Vorländer, D.; Apel, A. Die Richtung Der Kohlenstoff-Valenzen in Benzolabkömmlingen (II.). *Berichte der Dtsch. Chem. Gesellschaft (A and B Series)*. **1932**, 65 (7), 1101–1109.
- (76) Coleman, D. A.; Fernsler, J.; Chattham, N.; Nakata, M.; Takanishi, Y.; Körblova, E.; Link, D. R.; Shao, R. F.; Jang, W. G.; MacLennan, J. E.; et al. Polarization-Modulated Smectic Liquid Crystal Phases. *Science*. **2003**, 301 (5637), 1204–1211.
- (77) Lee, E.-W.; Hattori, M.; Uehara, F.; Tokita, M.; Kawauchi, S.; Watanabe, J.; Kang, S. Smectic A–hexagonal Columnar–B7 Phase Transition of Acute-Angle Bent-Core Molecules. *J. Mater. Chem. C* **2015**, 3 (10), 2266–2273.
- (78) Heppke, G.; Parghi, D. D.; Sawade, H. A Laterally Fluoro-Substituted “Banana-Shaped” Liquid Crystal Showing Antiferroelectricity. *Ferroelectrics* **2000**, 243 (1), 269–276.
- (79) D.S. Shankar Rao S. Krishna Prasad, S. Anita Nagamani and C.V. Yelamaggad, G. G. N.; Shankar Rao, D. S.; Nair, G. G.; Prasad, S. K.; Nagamani, S. A.; Yelamaggad, C. V. Experimental Studies on the B7 Phase of a Banana-Shaped Achiral Mesogen. *Liq. Cryst.* **2001**, 28 (8), 1239–1243.
- (80) Heppke, G.; Parghi, D. D.; Sawade, H. Novel Sulphur-Containing Banana-Shaped Liquid Crystal Molecules. *Liq. Cryst.* **2000**, 27 (3), 313–320.
- (81) Watanabe, J.; Niori, T.; Choi, S.-W.; Takanishi, Y.; Takezoe, H. Antiferroelectric Smectic Liquid Crystal Formed by Achiral Twin Dimer with Two Mesogenic Groups Linked by Alkylene Spacer. *Jpn. J. Appl. Phys.* **1998**, 37 (Part 2, No. 4A), L401–L403.
- (82) de Gennes, P.-G.; Prost, J. *The Physics of Liquid Crystals*; Claredon Press Oxford, 1993.
- (83) Chiang, I. H.; Chuang, W. T.; Lu, C. L.; Lee, M. T.; Lin, H. C. Shape and Confinement Effects of Various Terminal Siloxane Groups on Supramolecular Interactions of Hydrogen-Bonded Bent-Core Liquid Crystals. *Chem. Mater.* **2015**, 27 (13), 4525–4537.

- (84) Brand, H. R.; Cladis, P. E.; Pleiner, H. Macroscopic Properties of Smectic CG Liquid Crystals. *Eur. Phys. J. B* **1998**, 6 (3), 347–353.
- (85) Bedel, J. P.; Rouillon, J. C.; Marcerou, J. P.; Laguerre, M.; Nguyen, H. T.; Achard, M. F. New Switchable Smectic Phases in Banana-Shaped Compounds. *Liq. Cryst.* **2001**, 28 (9), 1285–1292.
- (86) Šepelj, M.; Lesac, A.; Baumeister, U.; Diele, S.; Nguyen, H. L.; Bruce, D. W. Intercalated Liquid-Crystalline Phases Formed by Symmetric Dimers with an  $\alpha,\omega$ -Diiminoalkylene Spacer. *J. Mater. Chem.* **2007**, 17 (12), 1154–1165.
- (87) Mandle, R. J.; Archbold, C. T.; Sarju, J. P.; Andrews, J. L.; Goodby, J. W. The Dependency of Nematic and Twist-Bend Mesophase Formation on Bend Angle. *Sci. Rep.* **2016**, 6 (October), 1–12.
- (88) Nagaraj, M. Dark Conglomerate Phases of Bent-Core Liquid Crystals. *Liq. Cryst.* **2016**, 43 (13–15), 2244–2253.
- (89) Alaasar, M.; Prehm, M.; Brautzsch, M.; Tschierske, C. 4-Methylresorcinol Based Bent-Core Liquid Crystals with Azobenzene Wings – a New Class of Compounds with Dark Conglomerate Phases. *J. Mater. Chem. C* **2014**, 2 (28), 5487–5501.
- (90) Reddy, R.; Sadashiva, B. New Phase Sequences in Banana-Shaped Mesogens: Influence of Fluorine Substituent in Compounds Derived from 2, 7-Dihydroxynaphthalene. *J. Mater. Chem.* **2004**, 14, 1936–1947.
- (91) Nguyen, H. T.; Bedel, J. P.; Rouillon, J. C.; Marcerou, J. P.; Achard, M. F. Banana-Shaped Molecules Derived from Substituted Isophthalic Acids. *Pramana - J. Phys.* **2003**, 61 (2), 395–404.
- (92) Balamurugan, S.; Kannan, P.; Yadupati, K.; Roy, A. Electro-Optical Switching Studies on 1,3-Phenylene Based Banana Shaped Liquid Crystals. *J. Mol. Struct.* **2011**, 1001 (1–3), 118–124.
- (93) Kohout, M.; Tůma, J.; Svoboda, J.; Novotná, V.; Gorecka, E.; Pocięcha, D. 3-Hydroxycinnamic Acid-a New Central Core for the Design of Bent-Shaped Liquid Crystals. *J. Mater. Chem. C* **2013**, 1 (32), 4962–4969.
- (94) Bedel, J. P.; Rouillon, J. C.; Marcerou, J. P.; Laguerre, M.; Nguyen, H. T.; Achard, M. F. Influence of Fluoro Substituents on the Mesophase Behaviour of

- Banana-Shaped Molecules. *J. Mater. Chem.* **2002**, 12 (8), 2214–2220.
- (95) Choi, E. J.; Ahn, J. C.; Chien, L. C.; Lee, C. K.; Zin, W. C.; Kim, D. C.; Shin, S. T. Main Chain Polymers Containing Banana-Shaped Mesogens: Synthesis and Mesomorphic Properties. *Macromolecules* **2004**, 37 (1), 71–78.
- (96) Francescangeli, O.; Samulski, E. T. Insights into the Cybotactic Nematic Phase of Bent-Core Molecules. *Soft Matter* **2010**, 6 (11), 2413.
- (97) Huang, Y. M.; Ma, Q. L. Synthesis and Mesomorphic Properties of Three-Benzene-Ring-Containing Banana-Shaped Liquid Crystals. *Liq. Cryst.* **2010**, 37 (9), 1119–1126.
- (98) Weissflog, W. Comment on the Paper. *Liq. Cryst.* **2011**, 38 (8), 1081–1083.
- (99) Weissflog, W.; Baumeister, U.; Tamba, M.-G.; Pelzl, G.; Kresse, H.; Friedemann, R.; Hempel, G.; Kurz, R.; Roos, M.; Merzweiler, K.; et al. Unexpected Liquid Crystalline Behaviour of Three-Ring Bent-Core Mesogens: Bis(4-Subst.-Phenyl) 2-Methyl-Iso-Phthalates. *Soft Matter* **2012**, 8 (9), 2671.
- (100) Pradhan, B.; Chakraborty, N.; Gupta, R. K.; Shanker, G.; Achalkumar, A. S. Nonsymmetrical Cholesterol Dimers Constituting Regioisomeric Oxadiazole and Thiadiazole Cores: An Investigation of the Structure–property Correlation. *New J. Chem.* **2017**, 41 (2), 879–888.
- (101) Vorländer, D. Die Erforschung Der Molekularen Gestalt Mit Hilfe Der Kristallinen Flüssigkeiten. *Zeitschrift für Phys. Chemie* **1923**, 105U (1).
- (102) Kang, S.; Saito, Y.; Watanabe, N.; Tokita, M.; Takanishi, Y.; Takezoe, H.; Watanabe, J. Low-Birefringent, Chiral Banana Phase below Calamitic Nematic and/or Smectic C Phases in Oxadiazole Derivatives. *J. Phys. Chem. B* **2006**, 110 (11), 5205–5214.
- (103) Belaïssaoui, A.; Cowling, S. J.; Goodby, J. W. Mesogenic Properties of Two 1,3,4-Oxadiazole-Based Bent-Core Geometrical Isomers. *Liq. Cryst.* **2013**, 40 (3), 421–427.
- (104) Vita, F.; Placentino, I. F.; Ferrero, C.; Singh, G.; Samulski, E. T.; Francescangeli, O. Electric Field Effect on the Phase Diagram of a Bent-Core Liquid Crystal. *Soft Matter* **2013**, 9 (28), 6475.

- (105) Thomas, J. M. William Lawrence Bragg: The Pioneer of X-Ray Crystallography and His Pervasive Influence. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2012**, 51 (52), 12946–12958.
- (106) He, B. B.; Preckwinkel, U.; Smith, K. L. Fundamentals of Two-Dimensional X-Ray Diffraction. *Adv. X-ray Anal.* **2000**, 43 (c), 273.
- (107) Agrawal, A.; Barron, A. R. Wide Angle X-Ray Diffraction Studies of Liquid Crystals. OpenStax CNX 2013.
- (108) Miyasato, K.; Abe, S.; Takezoe, H.; Fukuda, A.; Kuze, E. Direct Method with Triangular Waves for Measuring Spontaneous Polarization in Ferroelectric Liquid Crystals. *Jpn. J. Appl. Phys.* **1983**, 22 (Part 2, No. 10), L661–L663.
- (109) Kentischer, F.; Macdonald, R.; Warnick, P.; Heppke, G. Second Harmonic Generation (SHG) Investigations of Different Phases of Banana Shaped Molecules. *Liq. Cryst.* **1998**, 25 (3), 341–347.
- (110) Gorecka, E.; Pocięcha, D.; Araoka, F.; Link, D. R.; Nakata, M.; Thisayukta, J.; Takanishi, Y.; Ishikawa, K.; Watanabe, J.; Takezoe, H. Ferroelectric Phases in a Chiral Bent-Core Smectic Liquid Crystal: Dielectric and Optical Second-Harmonic Generation Measurements. *Phys. Rev. E - Stat. Physics, Plasmas, Fluids, Relat. Interdiscip. Top.* **2000**, 62 (4), 4524–4527.
- (111) Lemaître, N.; Attias, A. J.; Ledoux, I.; Zyss, J. New Second-Order NLO Chromophores Based on 3,3'-Bipyridine: Tuning of Liquid Crystal and NLO Properties. *Chem. Mater.* **2001**, 13 (4), 1420–1427.
- (112) Miyajima, D.; Araoka, F.; Takezoe, H.; Kim, J.; Kato, K.; Takata, M.; Aida, T. Columnar Liquid Crystal with a Spontaneous Polarization along the Columnar Axis. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132 (25), 8530–8531.
- (113) Addis, J.; Kaur, S.; Binks, D. J.; Dickinson, M. R.; Greco, C.; Ferrarini, A.; Görtz, V.; Goodby, J. W.; Gleeson, H. F. Second-Harmonic Generation and the Influence of Flexoelectricity in the Nematic Phases of Bent-Core Oxadiazoles. *Liq. Cryst.* **2016**, 43 (10), 1315–1332.
- (114) Kumazawa, K.; Nakata, M.; Araoka, F.; Takanishi, Y.; Ishikawa, K.; Watanabe, J.; Takezoe, H. Important Role Played by Interlayer Steric Interactions for the Emergence of the Ferroelectric Phase in Bent-Core

Mesogens. *J. Mater. Chem.* **2004**, 14 (2), 157.

(115) Mondain-Monval, O. Freeze Fracture TEM Investigations in Liquid Crystals. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **2005**, 10 (5–6), 250–255.

(116) Nemeş, A.; Eremin, A.; Stannarius, R. Mechanical Properties of Freely Suspended LC Filaments. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **2006**, 449 (1), 179–189.

(117) Taylor, P.; Praefcke, K.; Blunk, D. Schlieren Textures in Free-Standing Nematic Films: Evidence of Biaxiality Schlieren Textures in Free-Standing Nematic @ Lms : Evidence of Biaxiality. **2010**, No. October 2013, 37–41.

(118) Reddy, R. A.; Zhu, C.; Shao, R.; Korblova, E.; Gong, T.; Shen, Y.; Garcia, E.; Glaser, M. A.; MacLennan, J. E.; Walba, D. M.; et al. Spontaneous Ferroelectric Order in a Bent-Core Smectic Liquid Crystal of Fluid Orthorhombic Layers. *Science* **2011**, 332 (6025), 72–77.

(119) Link, D. R. Spontaneous Formation of Macroscopic Chiral Domains in a Fluid Smectic Phase of Achiral Molecules. *Science* **1997**, 278 (5345), 1924–1927.

(120) Yoshizawa, A.; Sato, M.; Rokunohe, J. A Blue Phase Observed for a Novel Chiral Compound Possessing Molecular Biaxiality. *J. Mater. Chem.* **2005**, 15 (32), 3285.

(121) Araoka, F.; Aya, S.; Le, K. V.; Takezoe, H. Optical Isotropic Phases towards Display Application. *Proc. SPIE* **2011**, 7956, 79560K–79560K–8.

(122) Yelamaggad, C. V.; Tamilenthir, V. P.; Rao, D. S. S.; Nair, G. G.; Prasad, S. K. A New Thermotropic Reentrant Behaviour in a Chiral Liquid Crystal Dimer: The Occurrence of SmA–SmAb–SmA Phase Sequence. *J. Mater. Chem.* **2009**, 19 (19), 2906.

(123) Yang, D-K; Wu, S.-T. Blue Phases of Chiral Liquid Crystals. In *Fundamentals of Liquid Crystal Devices*; John Wiley & Sons, 2015.

(124) Sala-Tefelska, M. M.; Orzechowski, K.; Sierakowski, M.; Siarkowska, A.; Woliński, T. R.; Strzeżysz, O.; Kula, P. Influence of Cylindrical Geometry and Alignment Layers on the Growth Process and Selective Reflection of Blue Phase Domains. *Opt. Mater. (Amst)*. **2018**, 75, 211–215.



- (125) Da Rosa, R. R.; Brose, I. S.; Vilela, G. D.; Merlo, A. A. 3,5-Diarylisoxazoles: A New Entry to Soft Crystal Phase. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **2015**, 612 (1), 158–168.
- (126) Ocak, H.; Bilgin-Eran, B.; Prehm, M.; Tschierske, C. Effects of Molecular Chirality on Superstructural Chirality in Liquid Crystalline Dark Conglomerate Phases. *Soft Matter* **2012**, 8 (30), 7773.
- (127) Günther, H. <sup>1</sup>H-NMR Spectra of the AA'XX' and AA'BB' Type – Analysis and Classification. *Angew. Chemie Int. Ed. English* **1972**, 11 (10), 861–874.
- (128) Schwab, W.; Anagnostopulos, H.; Porsche-Wiebking, E.; Grome, J. 3,5-Disubstituted 2-Isloxazolines and Isoxazoles, Agents Containing Them and Their Use, December 28, 1993.
- (129) Schwab, W.; Anagnostopulos, H.; Bartlett, R. R.; Schleyerbach, R.; Weithmann, K. U. 3, 5-Disubstituted and 3, 4, 5-Trisubstituted 2-Isloxazolines and Isoxazoles, Process for Their Preparation and Their Use as Pharmaceuticals, September 29, 1998.
- (130) Velikorodov, A. V; Sukhenko, L. T. Synthesis and Antimicrobial Activity of 3 , 5-Disubstituted Isoxazolines and Isoxazoles With Carbamate Groups. *Pharm. Chem. J.* **2003**, 37 (1), 22–24.
- (131) Pruitt, J. R.; Pinto, D. J.; Estrella, M. J.; Bostrom, L. L.; Knabb, R. M.; Wong, P. C.; Wright, M. R.; Wexler, R. R. Isoxazolines and Isoxazoles as Factor Xa Inhibitors. *Bioorganic Med. Chem. Lett.* **2000**, 10 (8), 685–689.
- (132) Karthikeyan, K.; Veenus Seelan, T.; Lalitha, K. G.; Perumal, P. T. Synthesis and Antinociceptive Activity of Pyrazolyl Isoxazolines and Pyrazolyl Isoxazoles. *Bioorganic Med. Chem. Lett.* **2009**, 19 (13), 3370–3373.
- (133) Sammelson, R. E.; Ma, T.; Galletta, L. J. V.; Verkman, A. S.; Kurth, M. J. 3-(2-Benzyloxyphenyl)Isoxazoles and Isoxazolines: Synthesis and Evaluation as CFTR Activators. *Bioorganic Med. Chem. Lett.* **2003**, 13 (15), 2509–2512.
- (134) da Rosa, R. R.; Tariq, M.; Weber, C. S. B.; Hameed, S.; Silva, S.; Merlo, A. A. Hybrid Liquid Crystals Tetrazolyl and Isoxazolyl Cinnamates. *Liq. Cryst.* **2016**, 43 (11), 1659–1670.
- (135) Francescangeli, O.; Francescangeli, O.; Vita, F.; Ferrero, C.; Samulski,

- E. T. Cybotaxis Dominates the Nematic Phase of Bent-Core Mesogens : A Small-Angle Diffuse X-Ray Diffraction Study. **2011**, 7 (3).
- (136) Vita, F. Search for Nematic Biaxiality in Bent-Core Mesogens: An X-Ray Diffraction Perspective. *Liq. Cryst.* **2016**, 43 (13–15), 2254–2276.
- (137) Goodby, J. W. Twisted and Frustrated States of Matter. *Proc. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.* **2012**, 468 (2142), 1521–1542.
- (138) Goodby, J. W. Twist Grain Boundary and Frustrated Liquid Crystal Phases. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **2002**, 7 (5–6), 326–332.
- (139) Wang, Y.; Singh, G.; Agra-Kooijman, D. M.; Gao, M.; Bisoyi, H. K.; Xue, C.; Fisch, M. R.; Kumar, S.; Li, Q. Room Temperature Heliconical Twist-Bend Nematic Liquid Crystal. *CrystEngComm* **2015**, 17 (14), 2778–2782.
- (140) Gorecka, E.; Salamonczyk, M.; Zep, A.; Pocięcha, D.; Welch, C.; Ahmed, Z.; Mehl, G. H. Do the Short Helices Exist in the Nematic TB Phase? *Liq. Cryst.* **2015**, 42 (1), 1–7.
- (141) Kats, E. I. Spontaneous Chiral Symmetry Breaking in Liquid Crystals. *Low Temp. Phys.* **2017**, 43 (1), 5–7.
- (142) Chen, D.; Nakata, M.; Shao, R.; Tuchband, M. R.; Shuai, M.; Baumeister, U.; Weissflog, W.; Walba, D. M.; Glaser, M. A.; MacLennan, J. E.; et al. Twist-Bend Heliconical Chiral Nematic Liquid Crystal Phase of an Achiral Rigid Bent-Core Mesogen. *Phys. Rev. E - Stat. Nonlinear, Soft Matter Phys.* **2014**, 89 (2), 1–5.
- (143) Tomczyk, W.; Pająk, G.; Longa, L. Twist-Bend Nematic Phases of Bent-Shaped Biaxial Molecules. *Soft Matter* **2016**, 12 (36), 7445–7452.
- (144) Dozov, I. On the Spontaneous Symmetry Breaking in the Mesophases of Achiral Banana-Shaped Molecules. *Europhys. Lett.* **2001**, 56 (2), 247–253.
- (145) Zhu, C.; Tuchband, M. R.; Young, A.; Shuai, M.; Scarbrough, A.; Walba, D. M.; MacLennan, J. E.; Wang, C.; Hexemer, A.; Clark, N. A. Resonant Carbon K -Edge Soft X-Ray Scattering from Lattice-Free Heliconical Molecular Ordering: Soft Dilative Elasticity of the Twist-Bend Liquid Crystal Phase. *Phys. Rev. Lett.* **2016**, 116 (14).

- (146) Goodby, J. W.; Mandle, R. J.; Davis, E. J.; Zhong, T.; Cowling, S. J. What Makes a Liquid Crystal? The Effect of Free Volume on Soft Matter. *Liq. Cryst.* **2015**, *42* (5–6), 593–622.
- (147) Singh, S.; Deb, R.; Chakraborty, N.; Singh, H.; Gupta, V.; Sinha, K.; Tandon, P.; Omelchenko, M.; Rao, N. V. S.; Ayala, A. P. A Combined Experimental and Theoretical Approach to Study SmC  $\rightarrow$  N<sub>CybC</sub> Phase Transition in a Four-Ring Bent-Core Liquid Crystal. *New J. Chem.* **2016**, *40* (8), 6834–6847.
- (148) Madsen, L. A.; Dingemans, T. J.; Nakata, M.; Samulski, E. T. Thermotropic Biaxial Nematic Liquid Crystals. *Phys. Rev. Lett.* **2004**, *92* (14), 1–4.
- (149) Semmler, K. J. K.; Dingemans, T. J.; Samulski, E. T. Biaxial Smectic Phases in Non-Linear Mesogens : Optical Properties and Phase Behaviour of an Oxadiazole Liquid Crystal. *Synthesis (Stuttg)*. **1998**, 8292 (July), 799–803.
- (150) Zafiropoulos, N. A.; Lin, W.; Samulski, E. T.; Dingemans, T. J.; Picken, S. J. Asymmetric Oxadiazole Mesogens as Candidates for Low-Temperature Biaxial Nematics. *Liq. Cryst.* **2009**, *36* (6–7), 649–656.
- (151) Rakesh; Sun, D.; Lee, R. B.; Tangallapally, R. P.; Lee, R. E. Synthesis, Optimization and Structure-Activity Relationships of 3,5-Disubstituted Isoxazolines as New Anti-Tuberculosis Agents. *Eur. J. Med. Chem.* **2009**, *44* (2), 460–472.
- (152) Gaussian 16, Revision B.01 Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Li, X.; Caricato, M.; Marenich, A. V.; Bloino, J.; Janesko, B. G.; Gomperts, R.; Mennucci, B.; Hratchian, H. P.; Ortiz, J. V.; Izmaylov, A. F.; Sonnenberg, J. L.; Williams-Young, D.; Ding, F.; Lipparini, F.; Egidi, F.; Goings, J.; Peng, B.; Petrone, A.; Henderson, T.; Ranasinghe, D.; Zakrzewski, V. G.; Gao, J.; Rega, N.; Zheng, G.; Liang, W.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Vreven, T.; Throssell, K.; Montgomery Jr., J. A.; Peralta, J. E.; Ogliaro, F.; Bearpark, M. J.; Heyd, J. J.; Brothers, E. N.; Kudin, K. N.; Staroverov, V. N.; Keith, T. A.; Kobayashi, R.; Normand, J.; Raghavachari, K.;

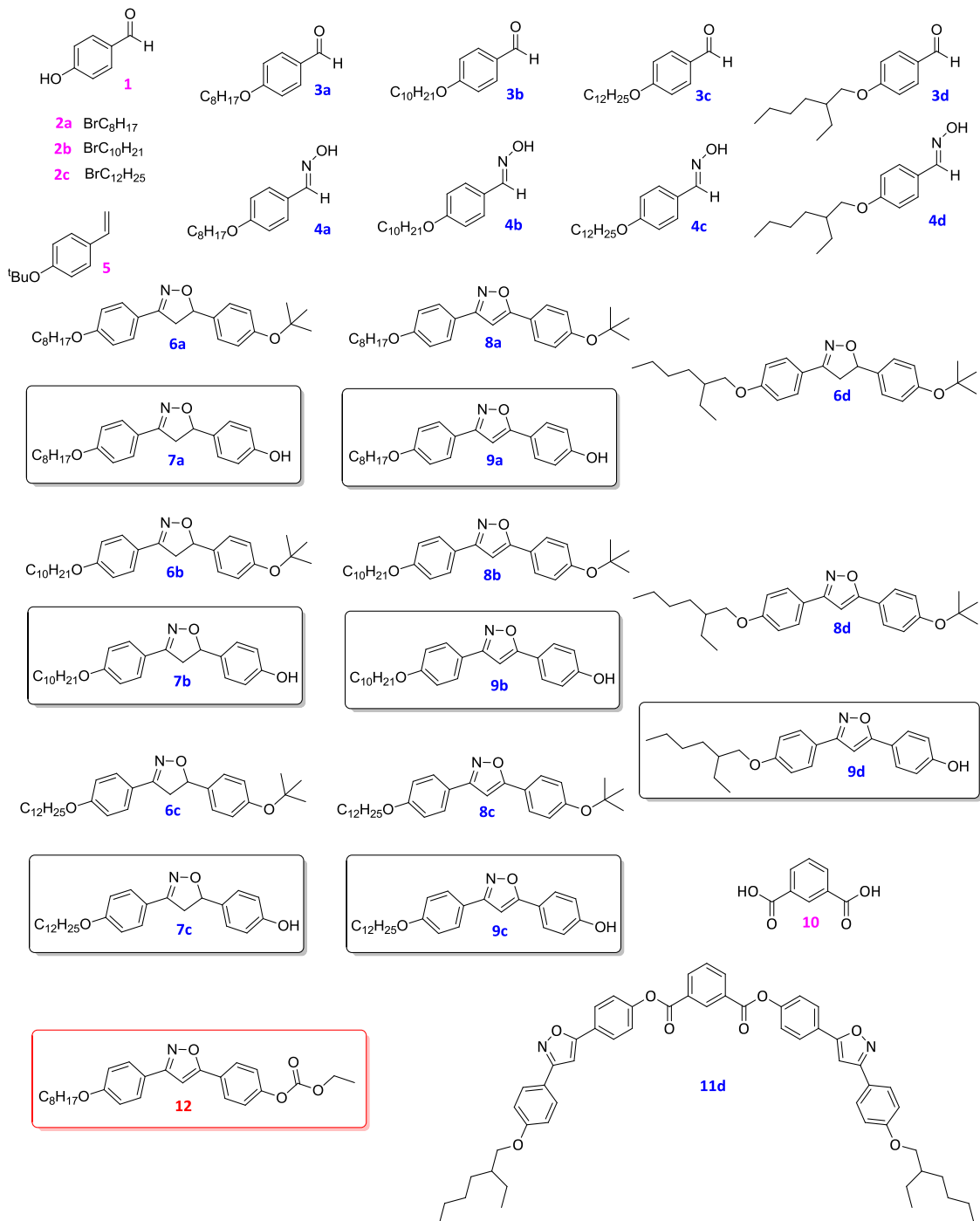
Rendell, A. P.; Burant, J. C.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Cossi, M.; Millam, J. M.; Klene, M.; Adamo, C.; Cammi, R.; Ochterski, J. W.; Martin, R. L.; Morokuma, K.; Farkas, O.; Foresman, J. B.; Fox, D. J. Gaussian Inc.: Wallingford CT 2016.

(153) Barton, D. H. R.; Bolton, M.; Magnus, P. D.; Marathe, K. G.; Poulton, G. A.; West, P. J. Photochemical Transformations. Part XXXII. Photolysis of Thiobenzoic Acid O-Esters. Part III. Photolysis of O-Phenethyl Thiobenzoates and Other Thiobenzoates. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1973**, 0, 1574–1579.

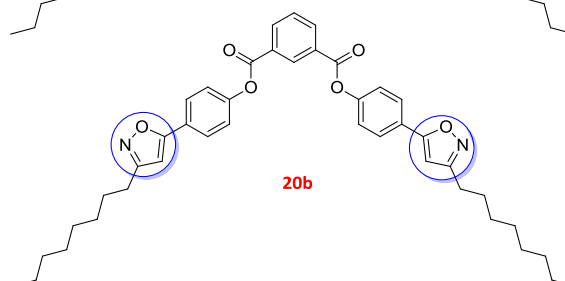
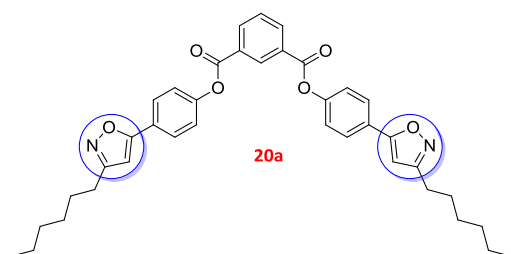
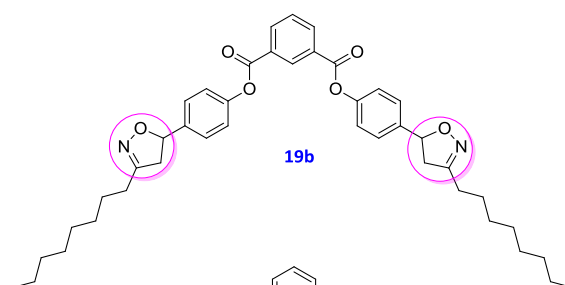
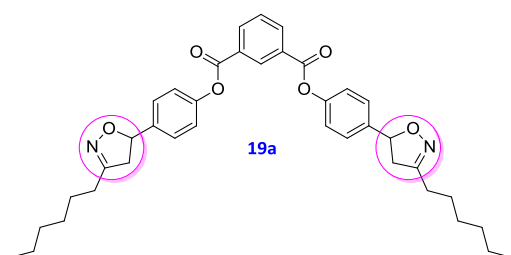
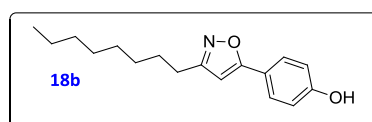
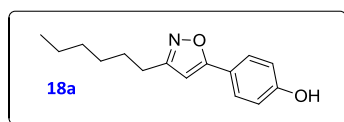
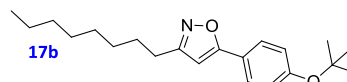
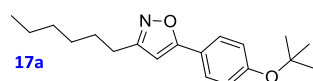
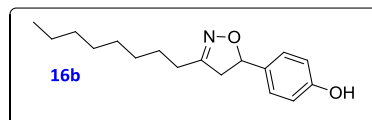
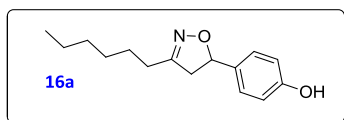
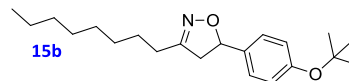
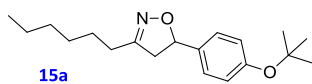
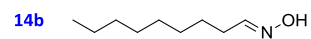
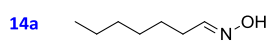
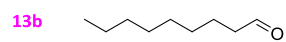
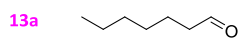
## APÊNDICES

## Índice de Estruturas

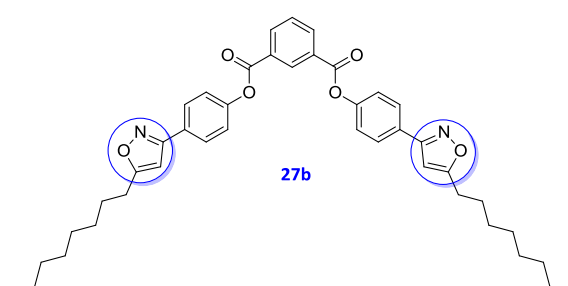
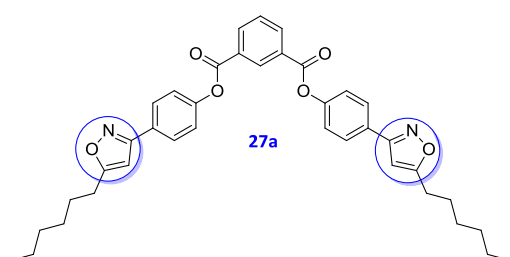
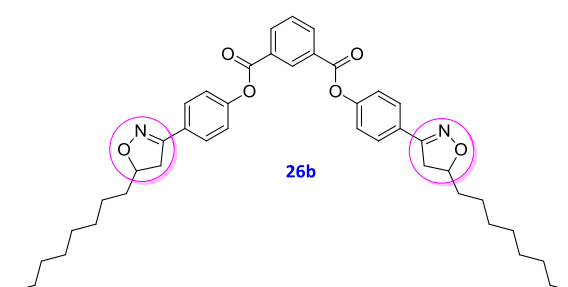
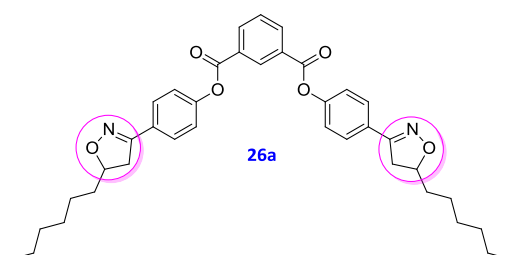
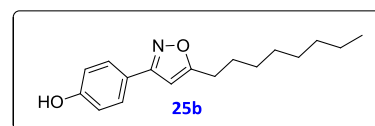
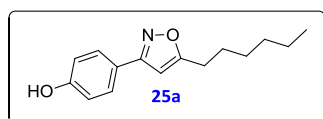
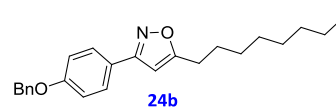
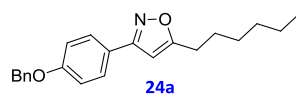
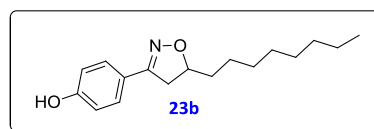
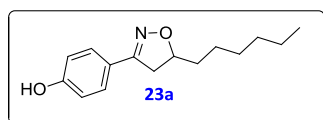
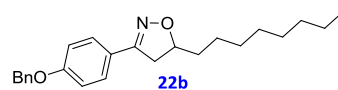
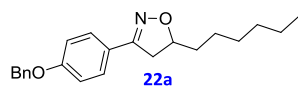
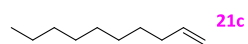
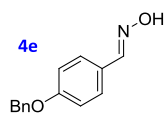
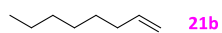
• Comercial • Sintetizado • Sintetizado com comportamento líquido-cristalino



I A. Conjunto de moléculas do grupo 1A1.

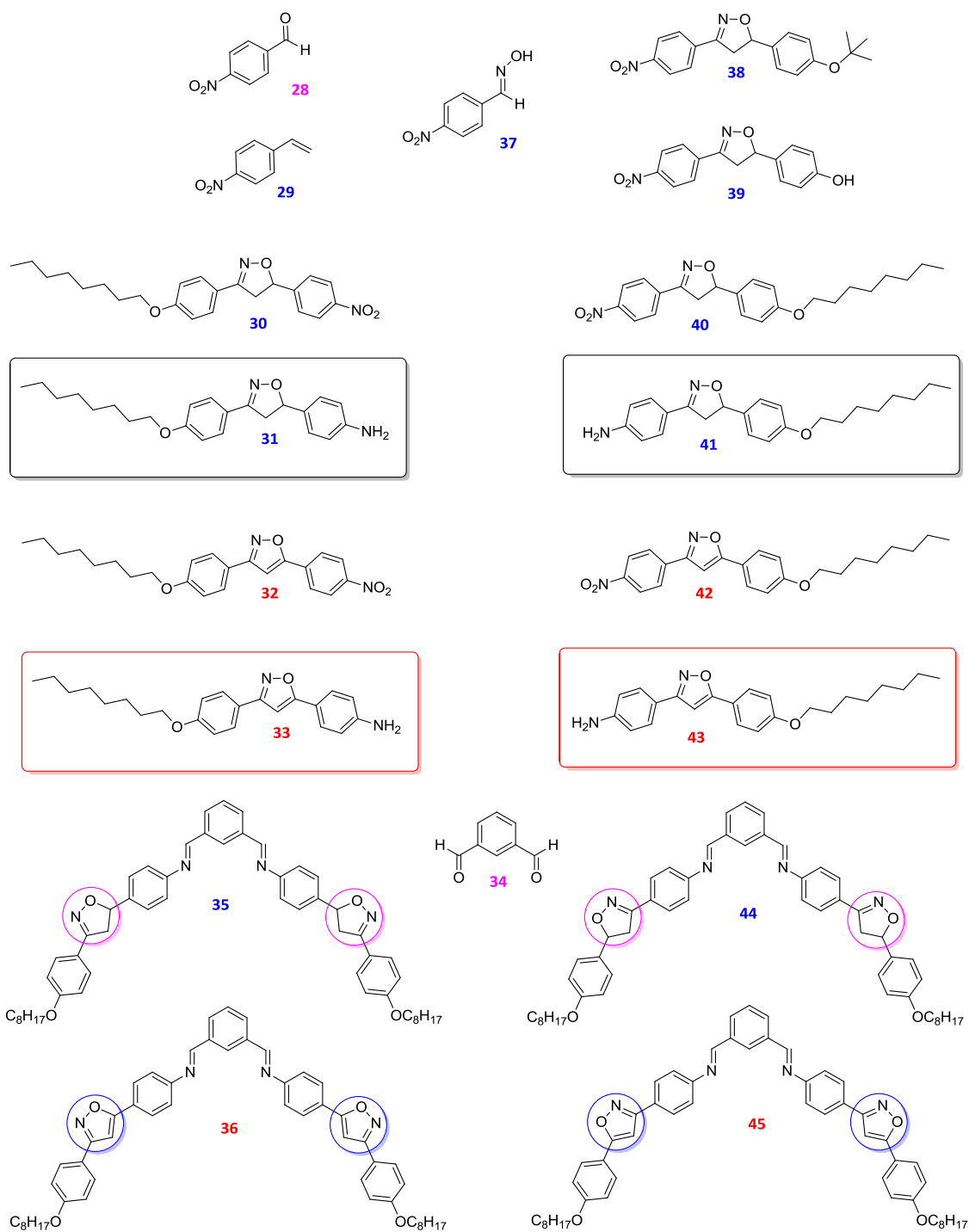


I B. Conjunto de moléculas do grupo 1A2.

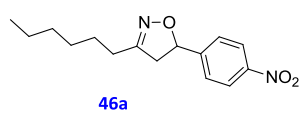


I C. Conjunto de moléculas do grupo 1A3.

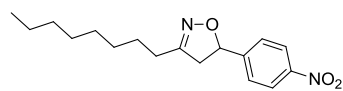




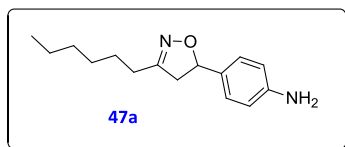
I D. Conjunto de moléculas do grupo 1B1.



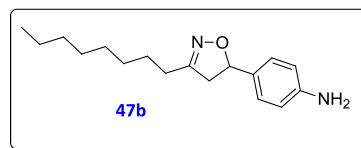
46a



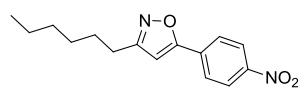
46b



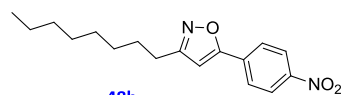
47a



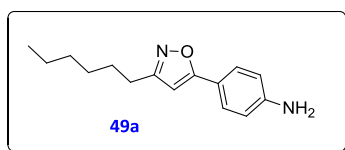
47b



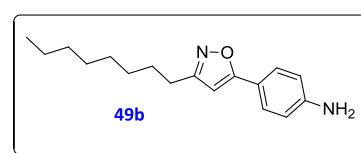
48a



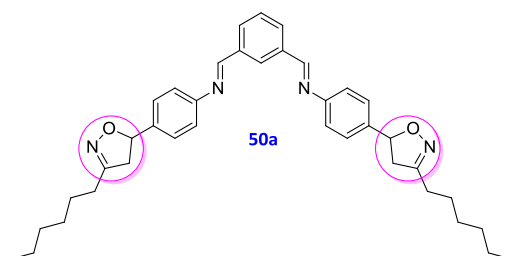
48b



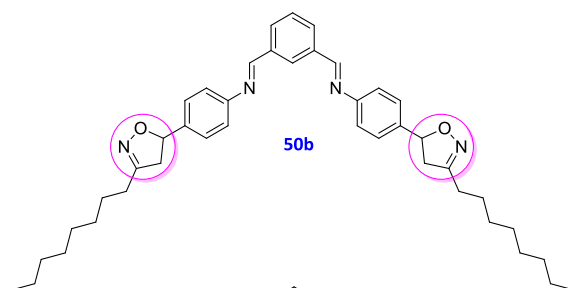
49a



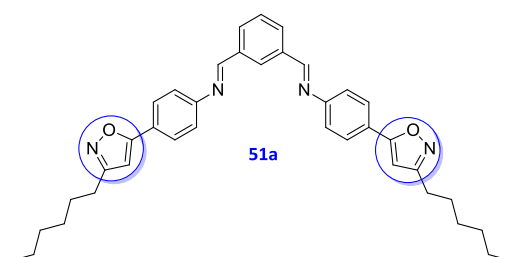
49b



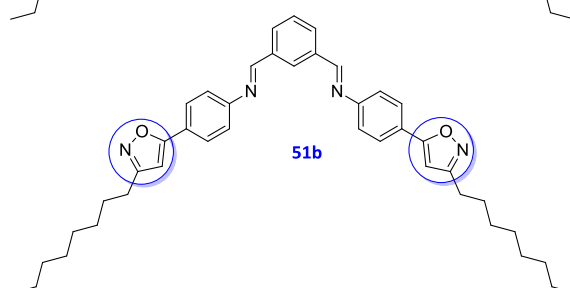
50a



50b

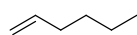


51a

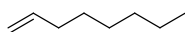


51b

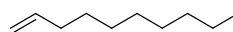
I E. Conjunto de moléculas do grupo 1B2.



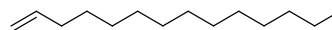
21a



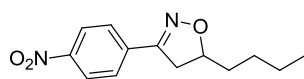
21b



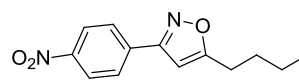
21c



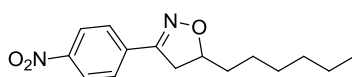
21d



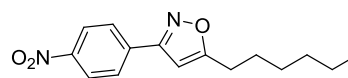
52a



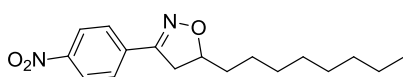
54a



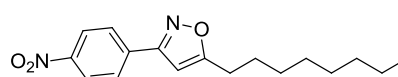
52b



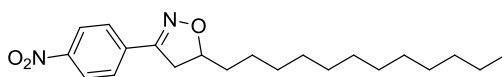
54b



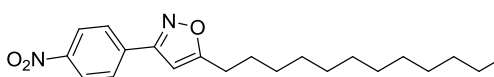
52c



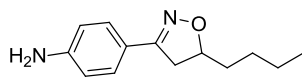
54c



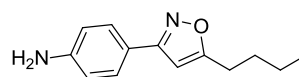
52d



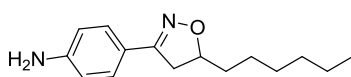
54d



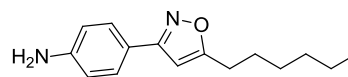
53a



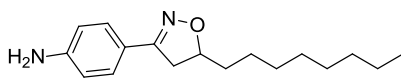
55a



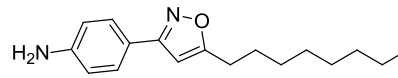
53b



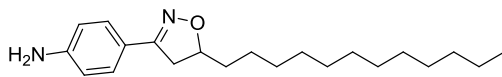
55b



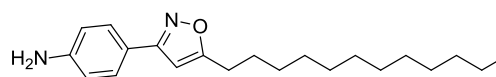
53c



55c

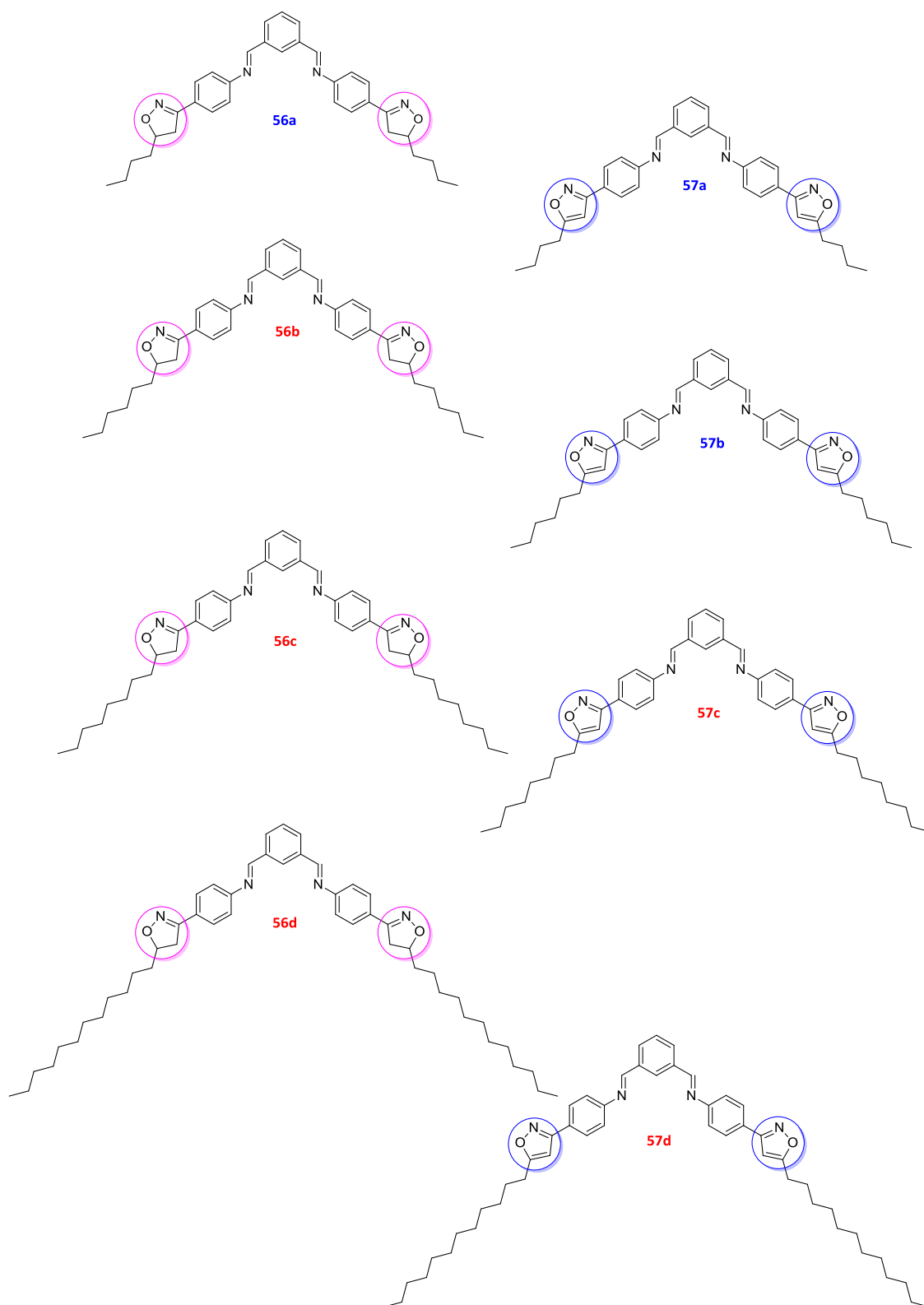


53d

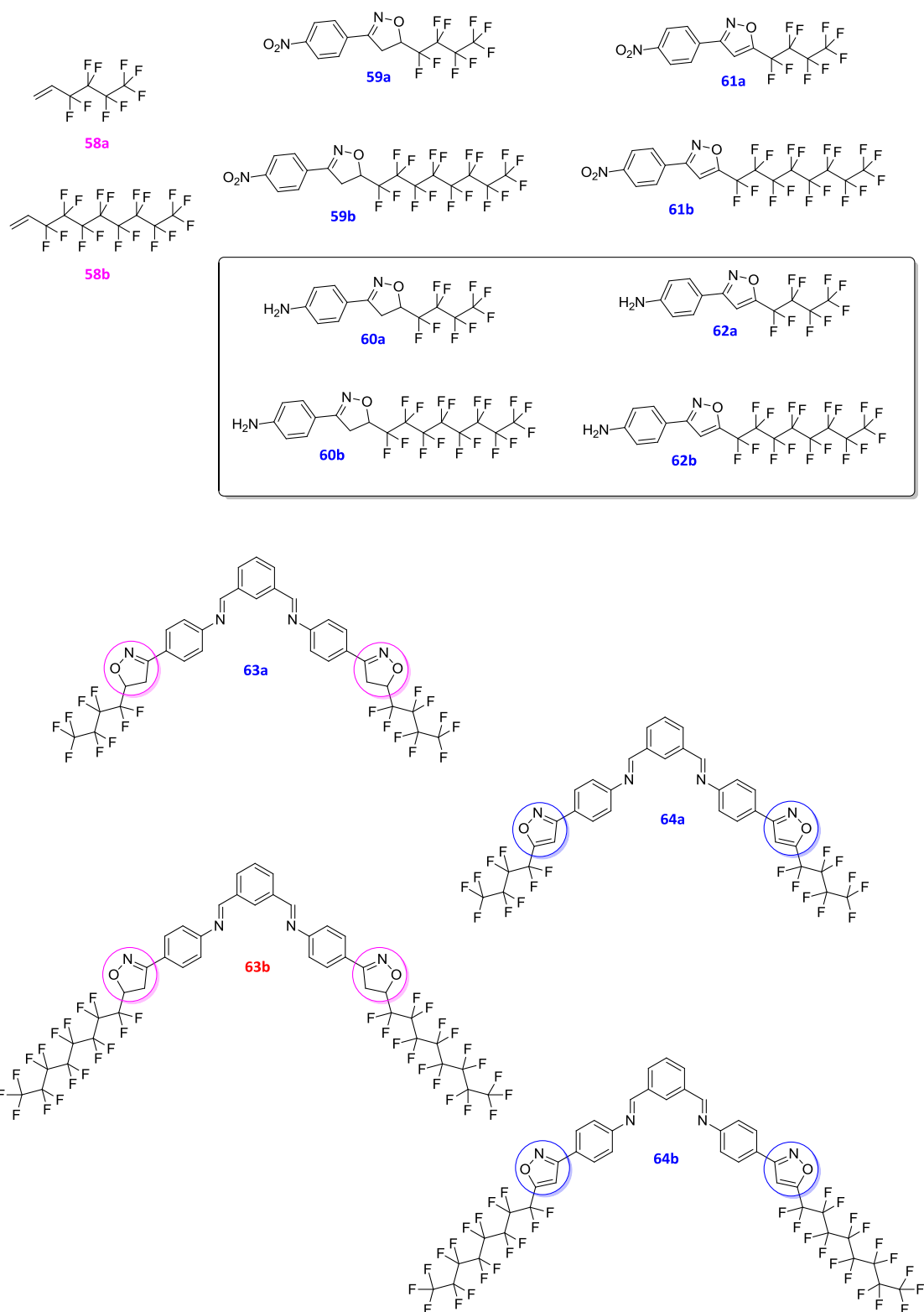


55d

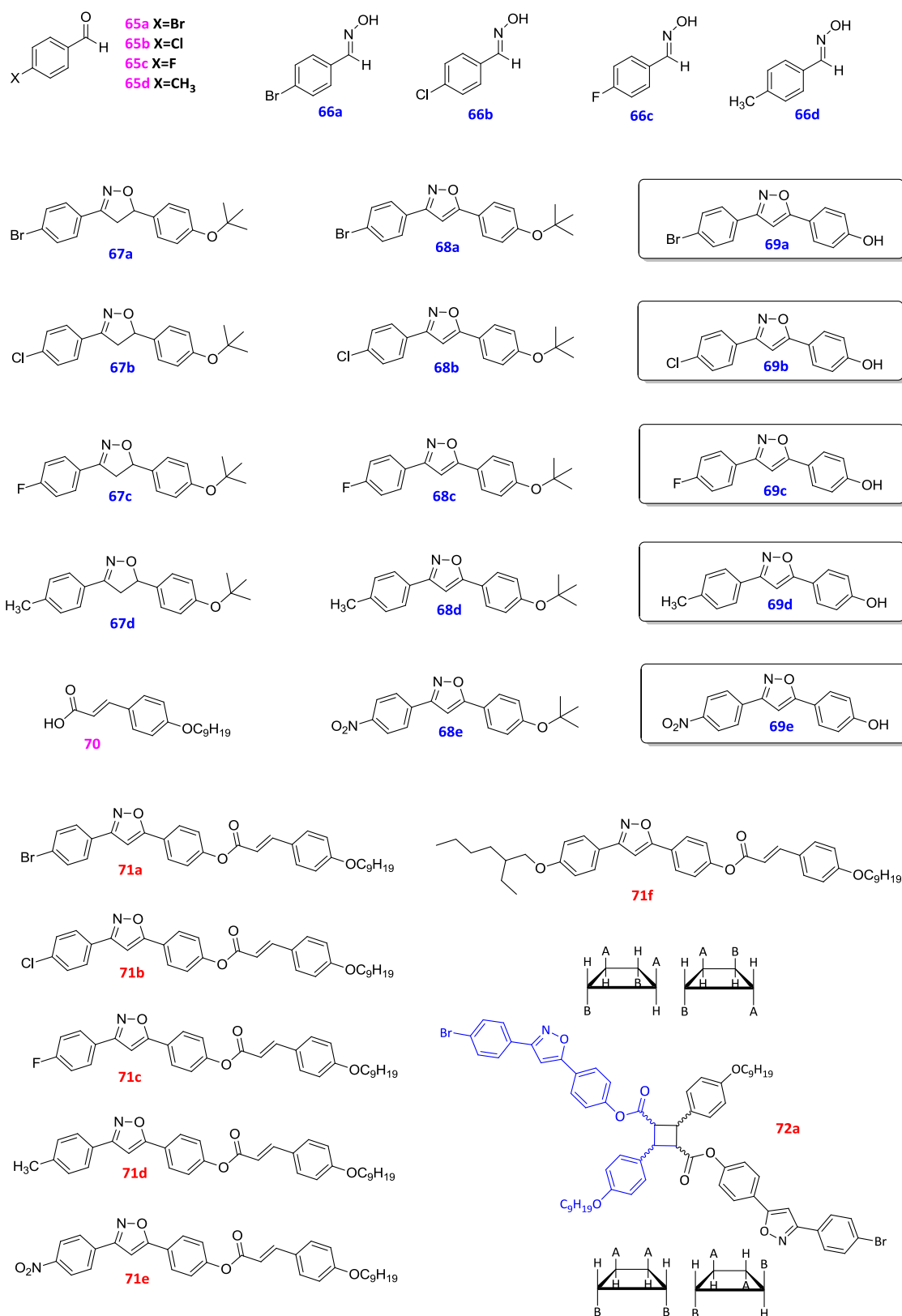
I F. Conjunto de moléculas precursoras do grupo 1B2.



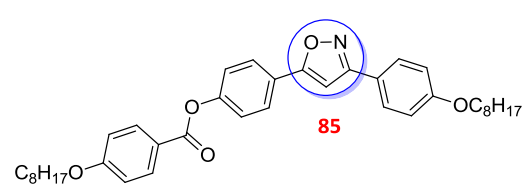
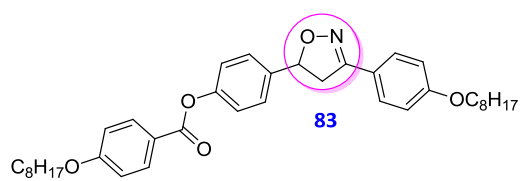
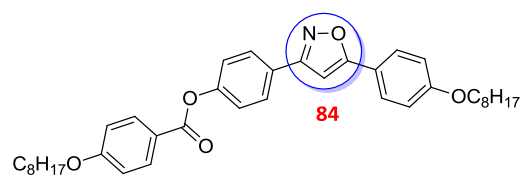
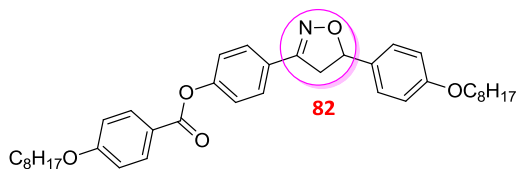
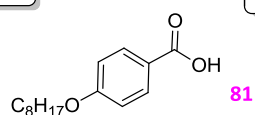
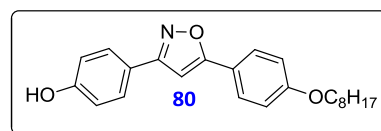
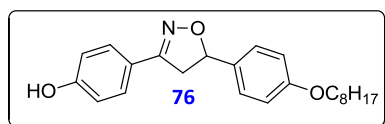
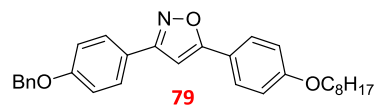
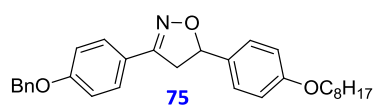
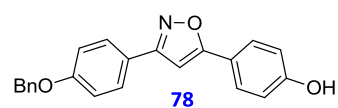
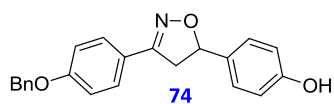
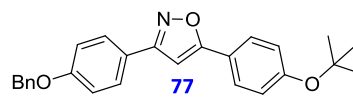
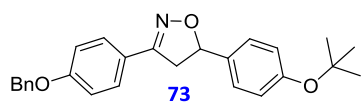
I G. Conjunto de moléculas finais do grupo 1B2.



I H. Conjunto de moléculas perfluoradas do grupo 1B2.

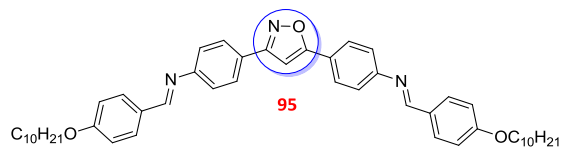
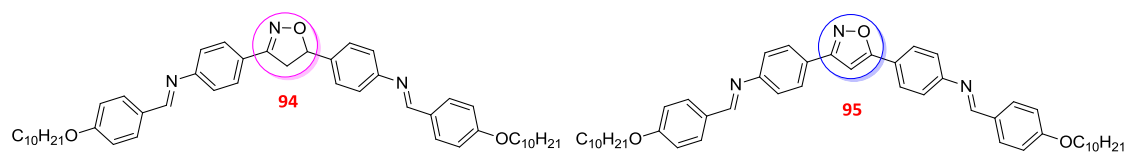
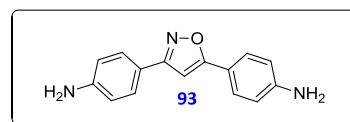
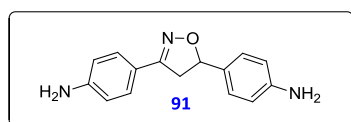
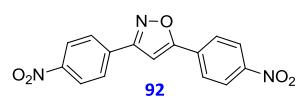
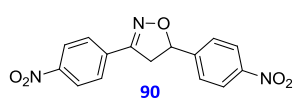
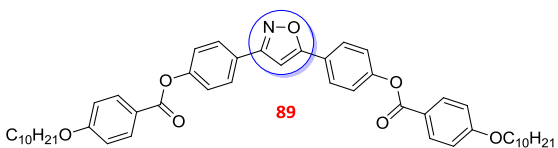
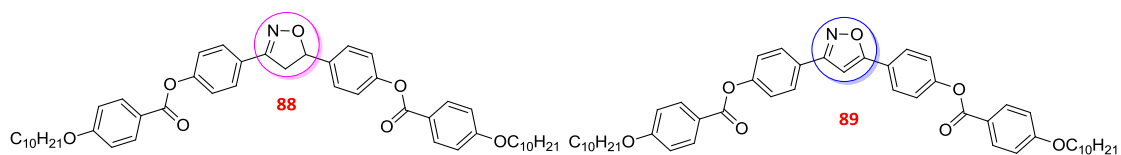
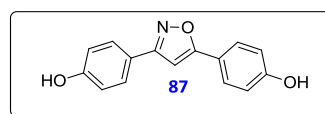
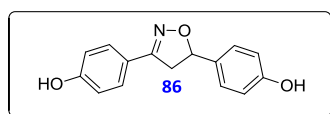


I I. Conjunto de moléculas do grupo 2A1.



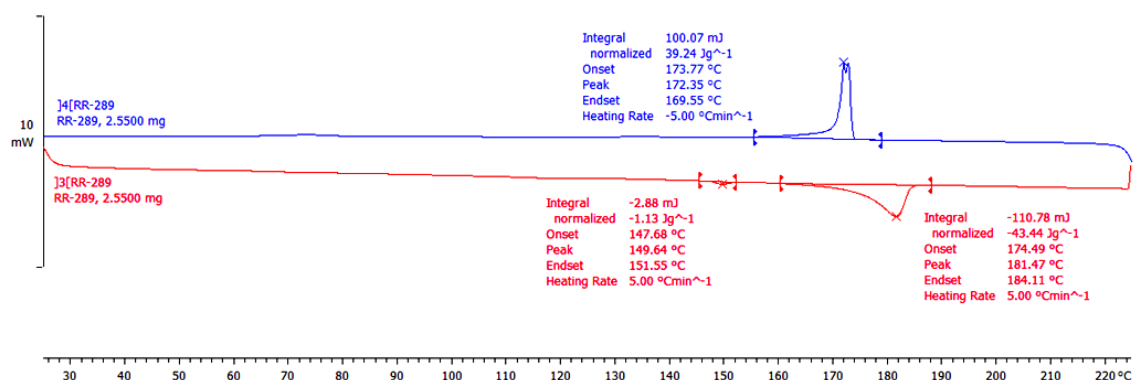
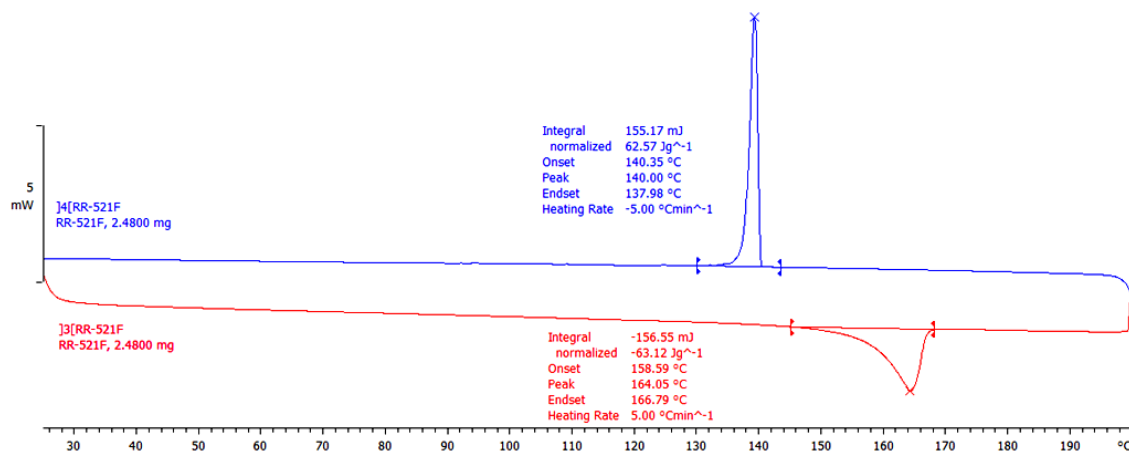
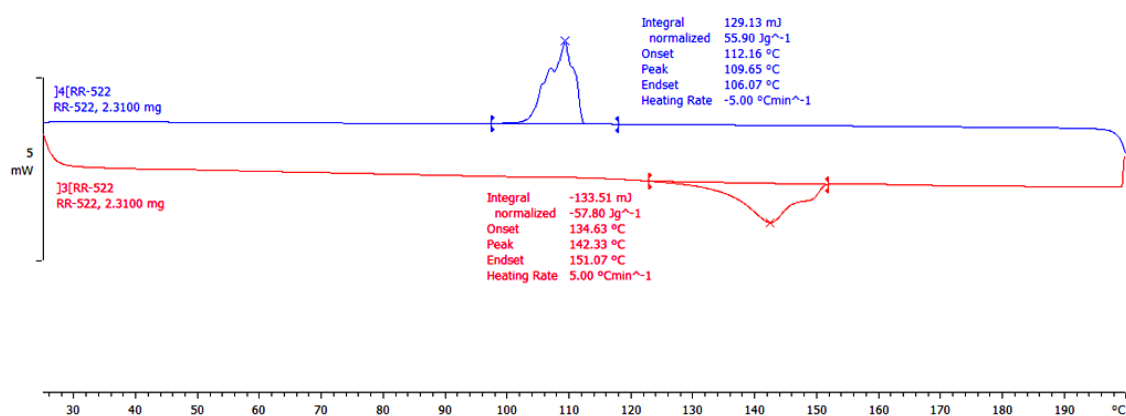
I J. Conjunto de moléculas do grupo 2A2.

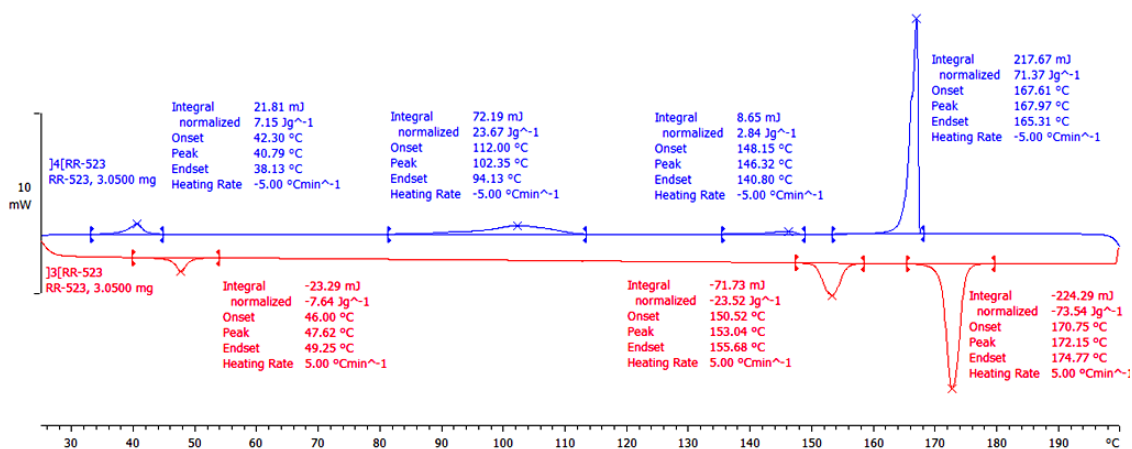
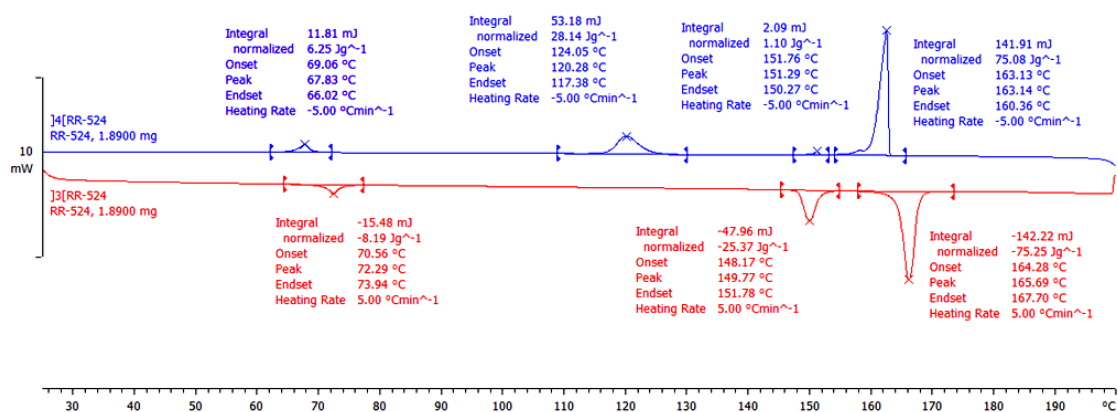


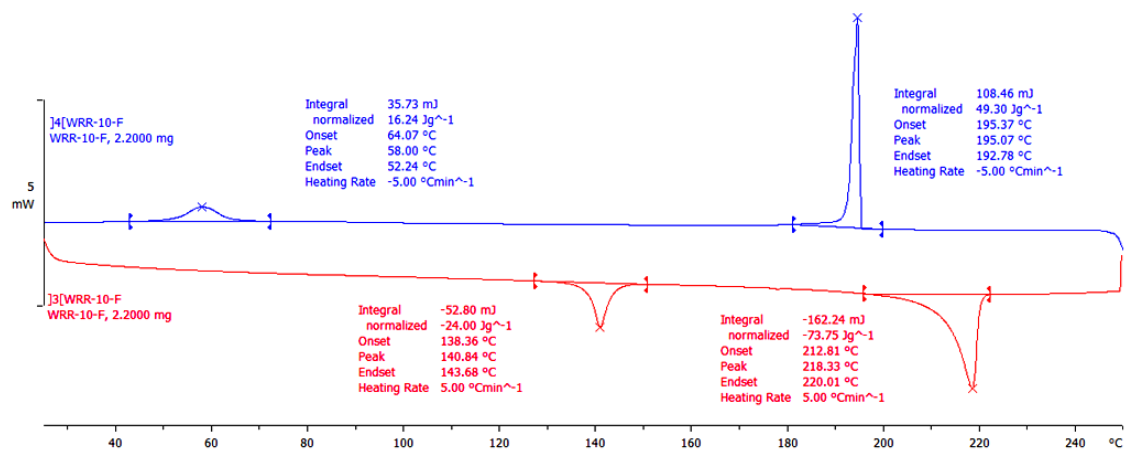
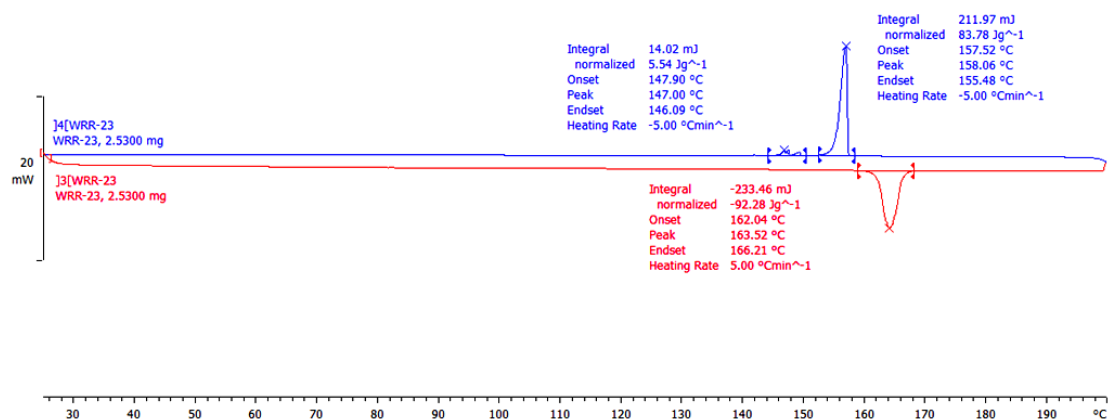
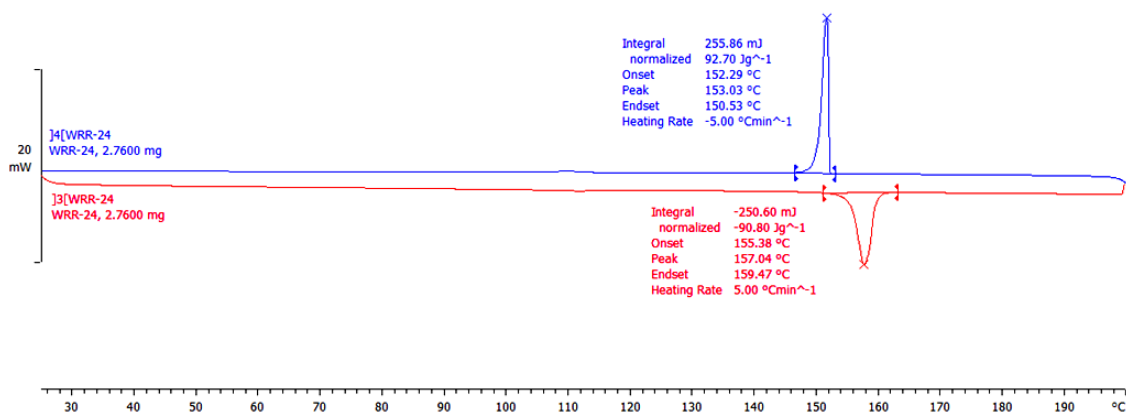


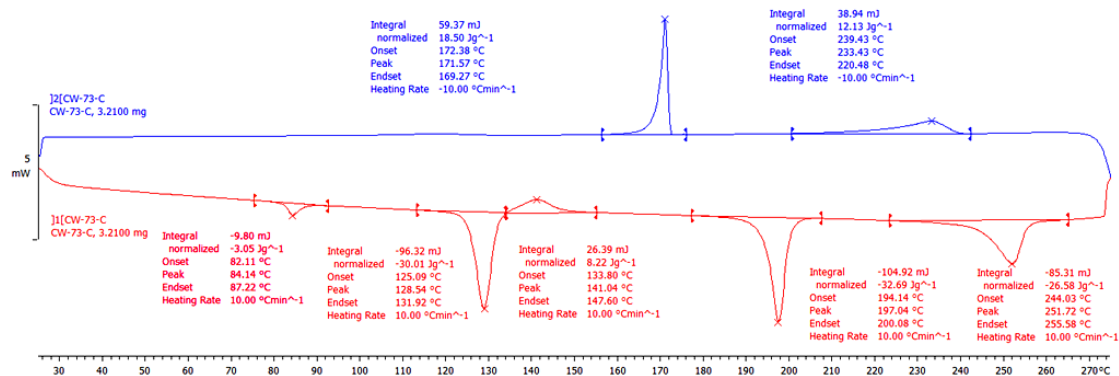
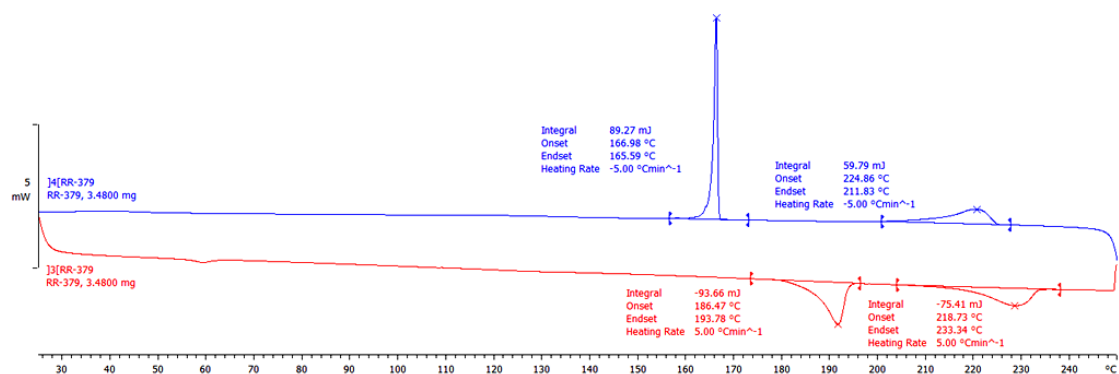
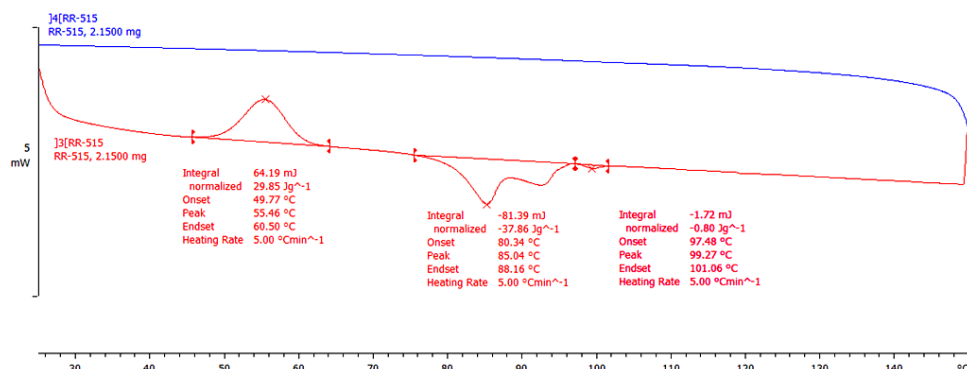
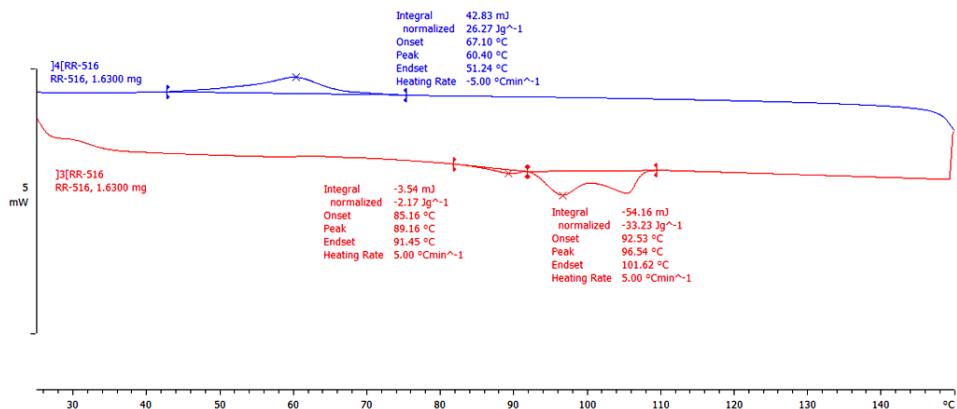
I K. Conjunto de moléculas do grupo 2B1 e 2B2.

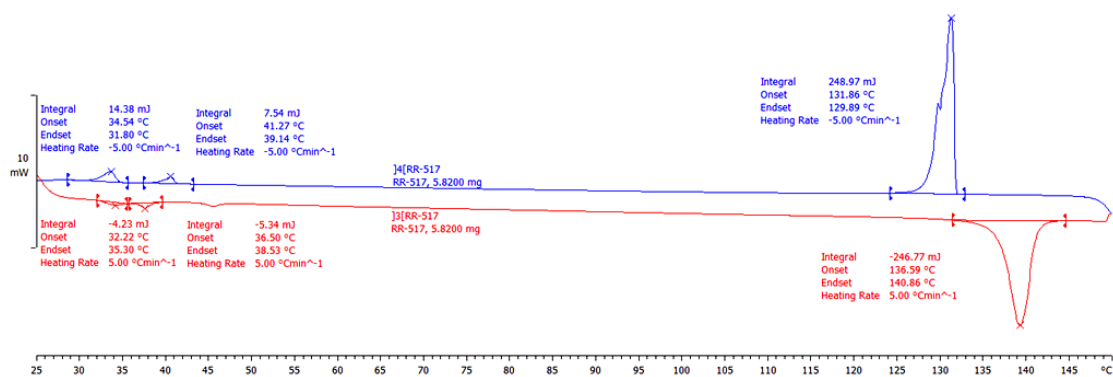
## Termogramas de DSC

Termograma 1. Termograma de DSC do composto **11d**.Termograma 2. Termograma de DSC do composto **19a**.Termograma 3. Termograma de DSC do composto **19b**.

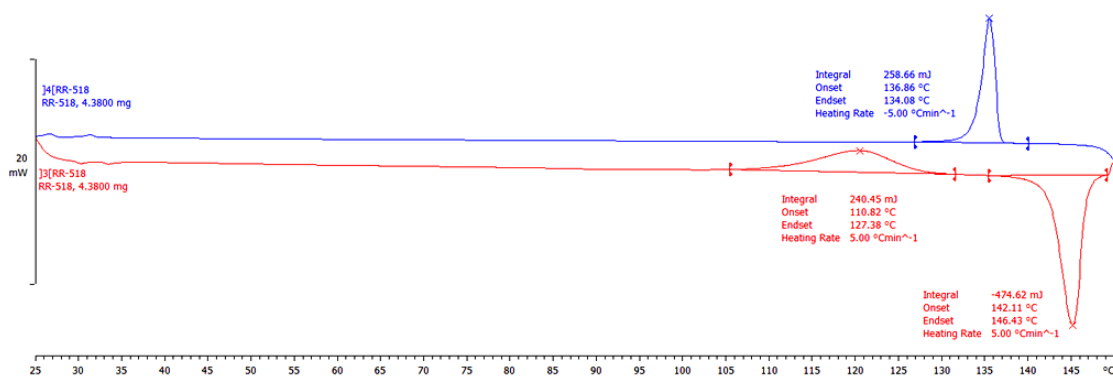
Termograma 4. Termograma de DSC do composto **20a**.Termograma 5. Termograma de DSC do composto **20b**.

Termograma 6. Termograma de DSC do composto **26a**.Termograma 7. Termograma de DSC do composto **27a**.Termograma 8. Termograma de DSC do composto **27b**.

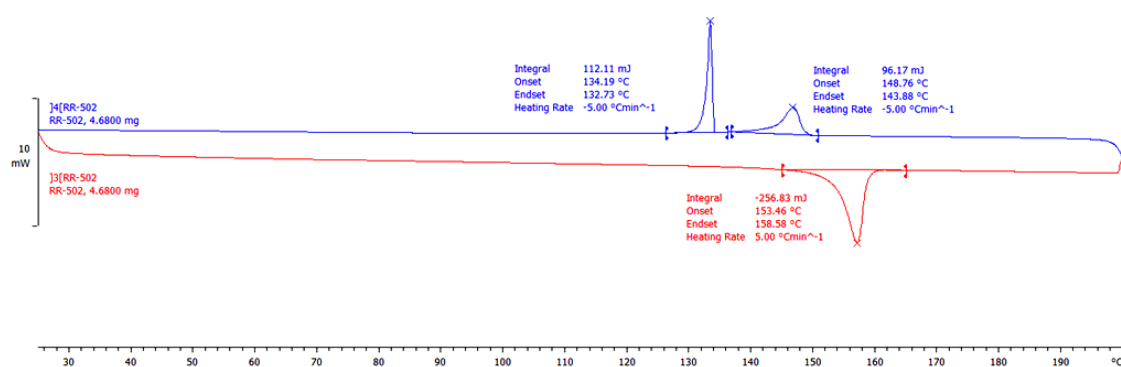
Termograma 9. Termograma de DSC do composto **36**.Termograma 10. Termograma de DSC do composto **45**.Termograma 11. Termograma de DSC do composto **50a**.Termograma 12. Termograma de DSC do composto **50b**.



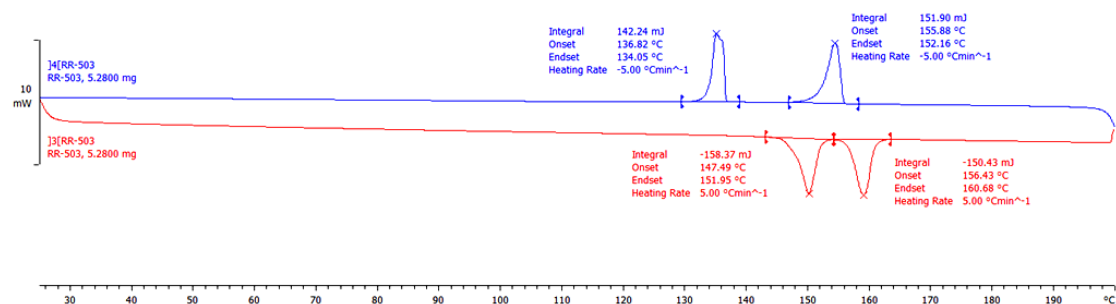
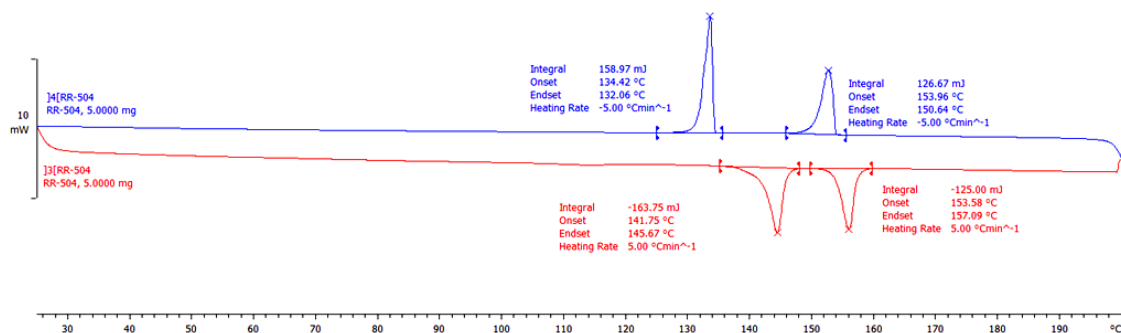
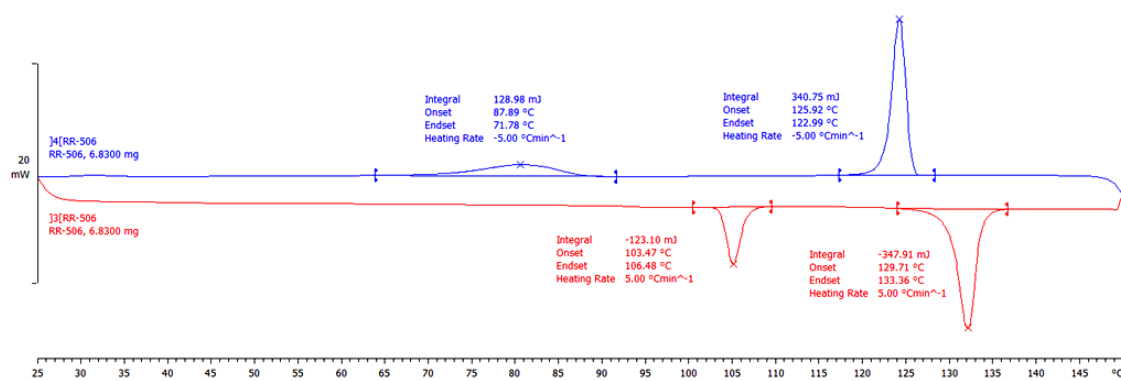
Termograma 13. Termograma de DSC do composto 51a.



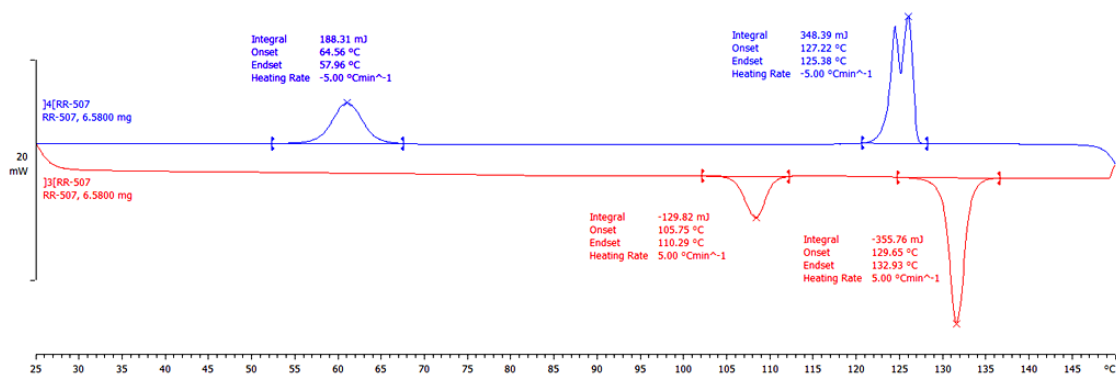
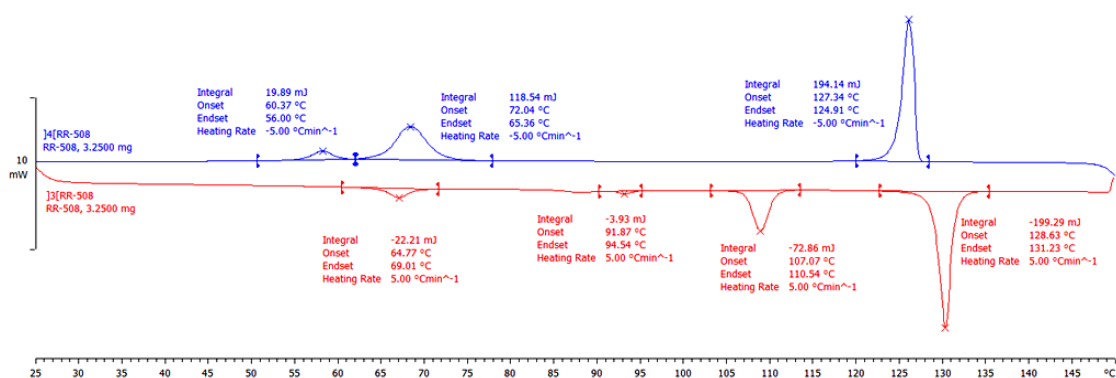
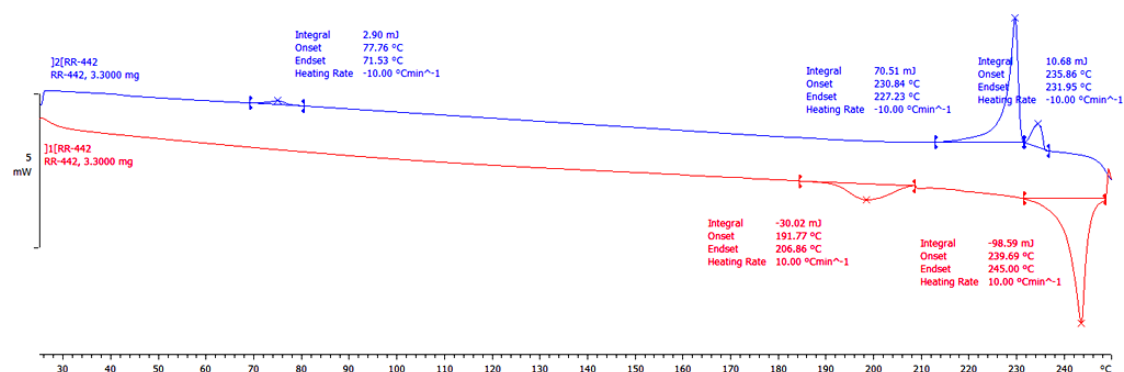
Termograma 14. Termograma de DSC do composto 51b.

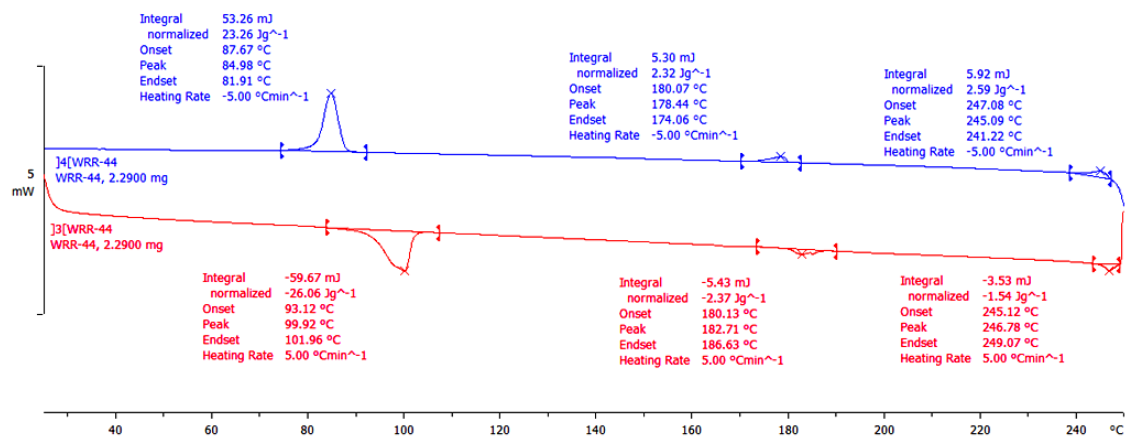
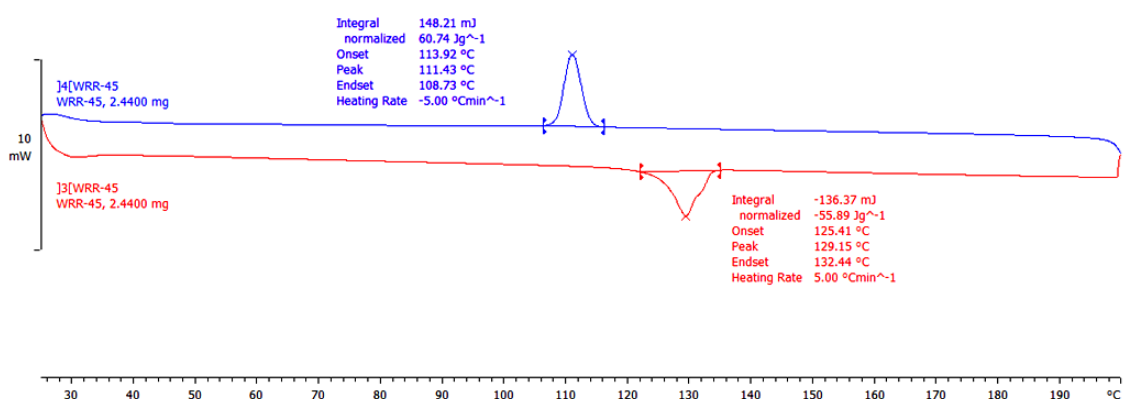
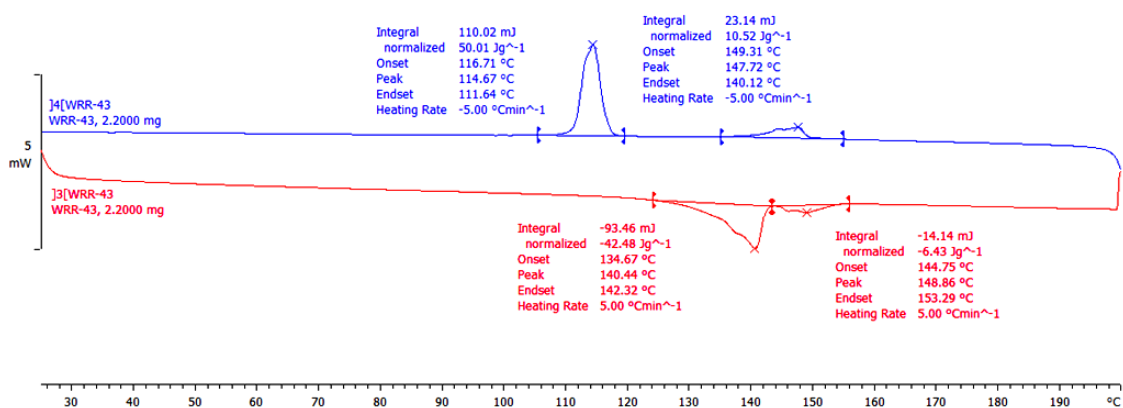


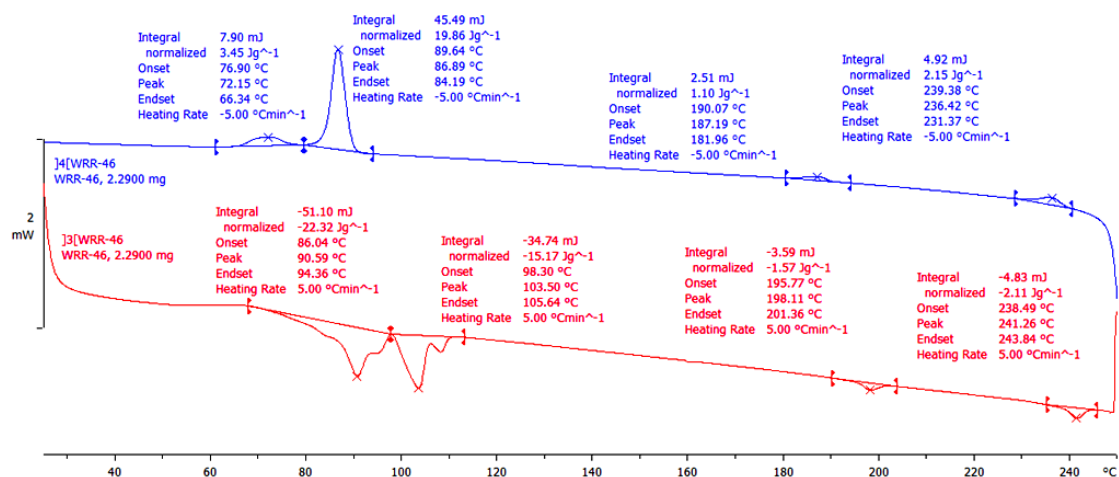
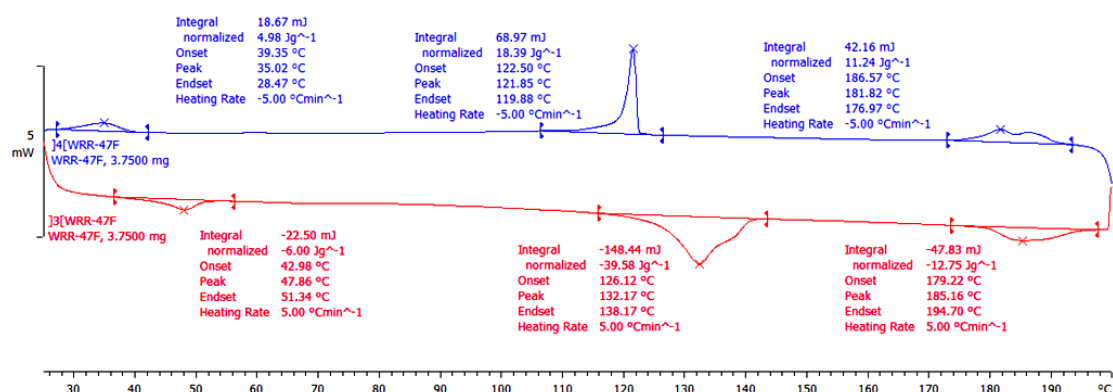
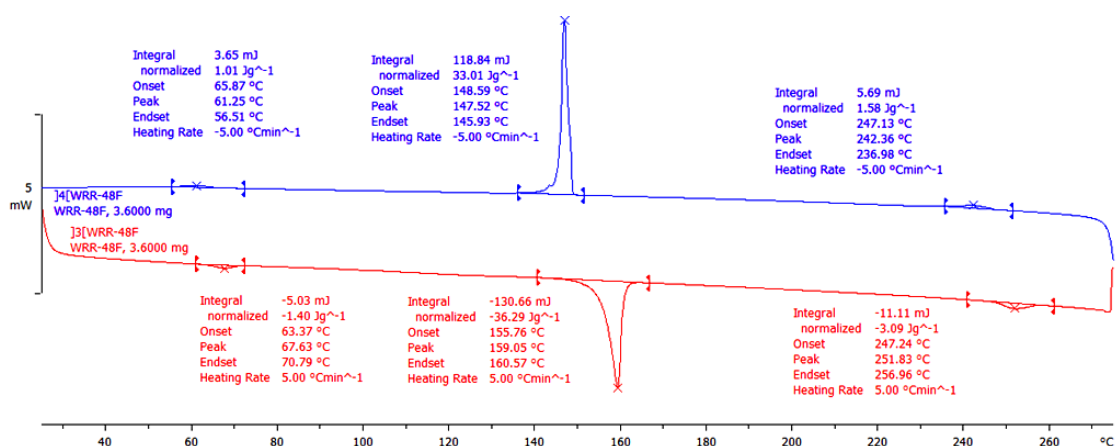
Termograma 15. Termograma de DSC do composto 56b.

Termograma 16. Termograma de DSC do composto **56c**.Termograma 17. Termograma de DSC do composto **56d**.Termograma 18. Termograma de DSC do composto **57b**.

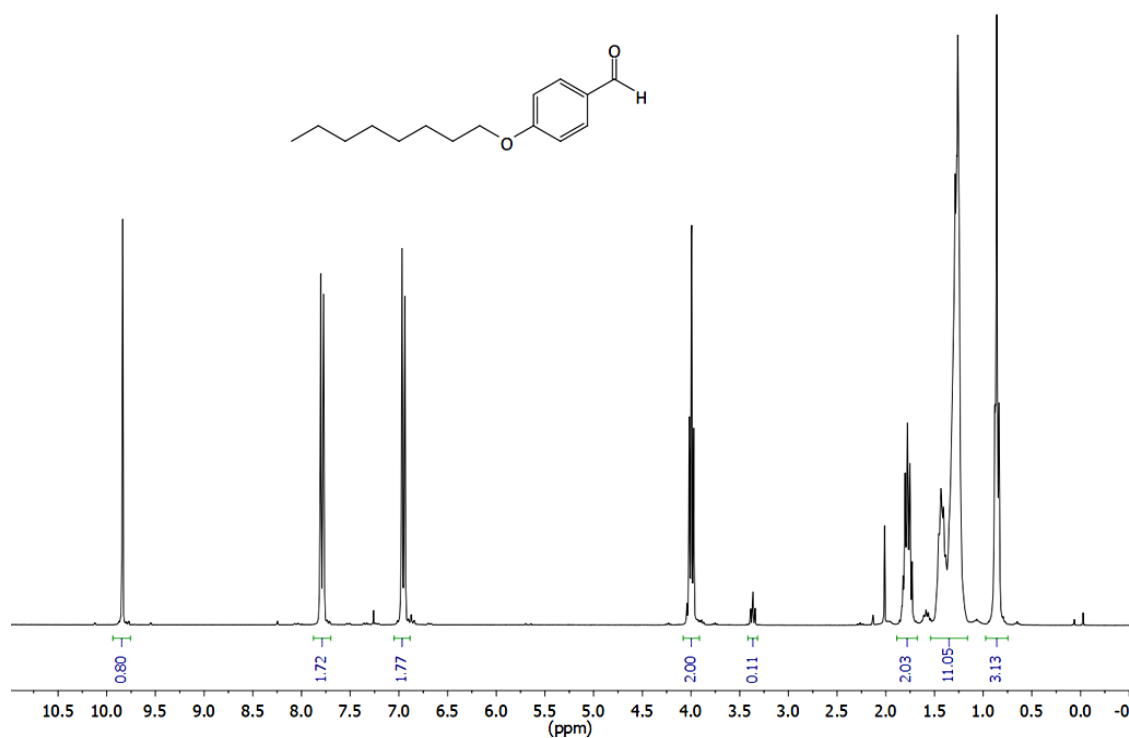
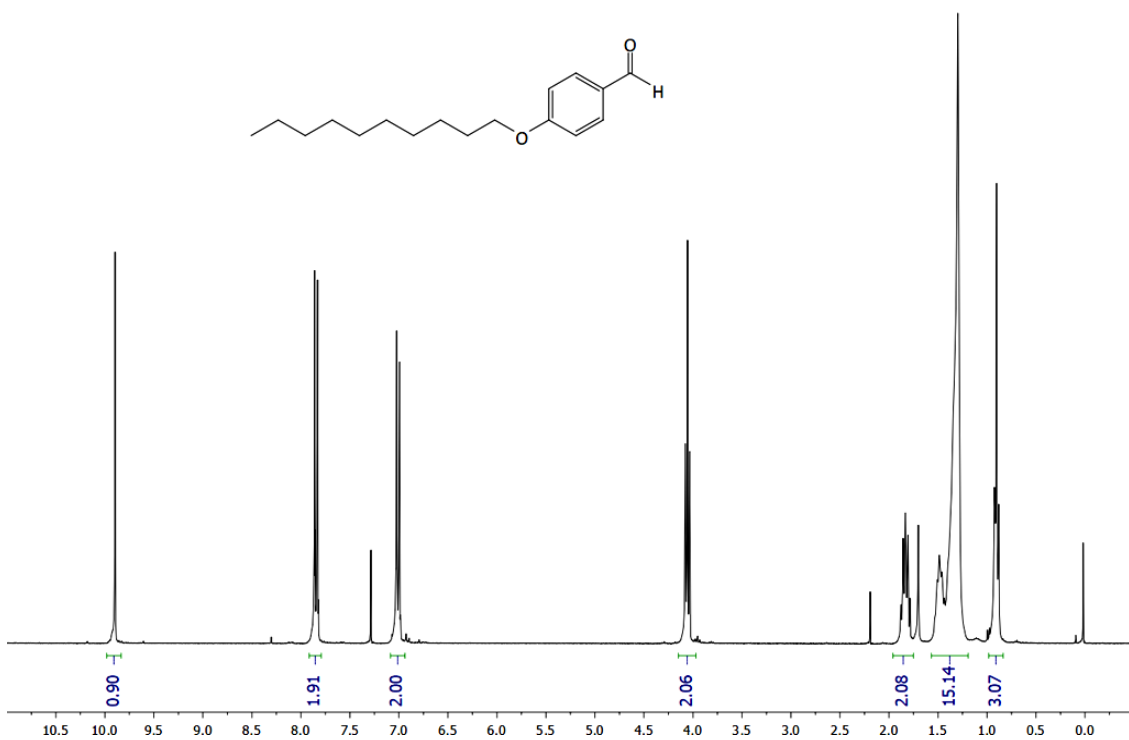


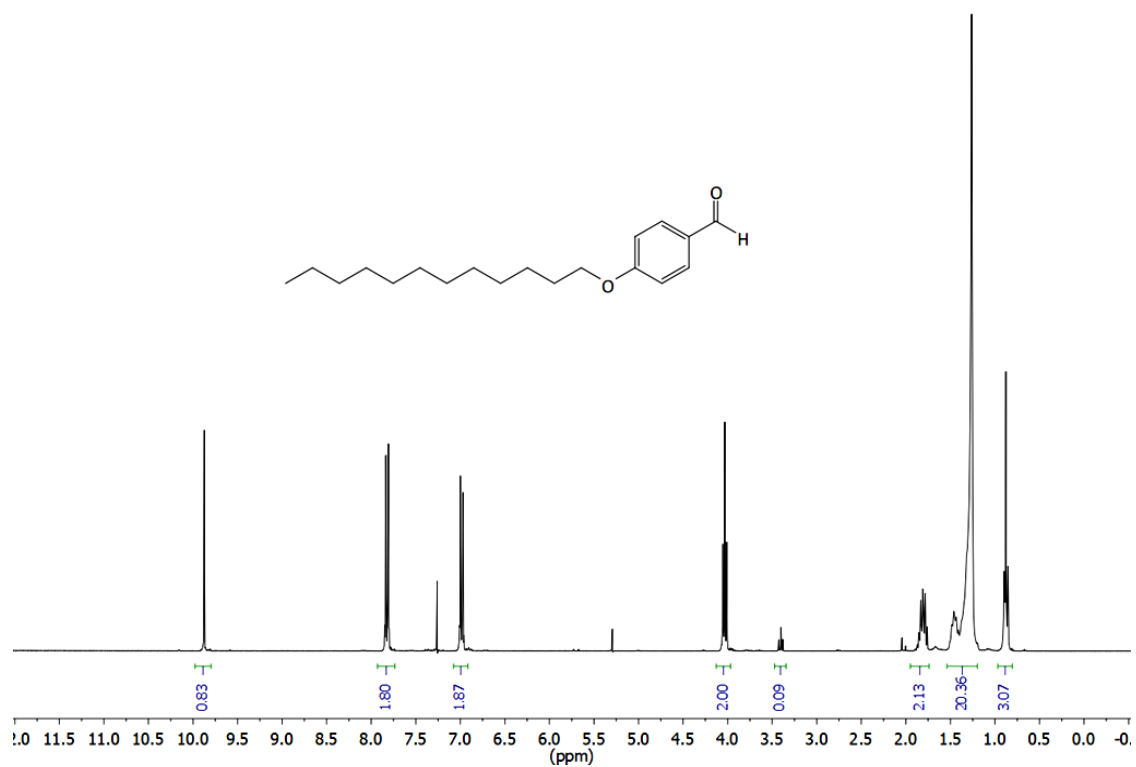
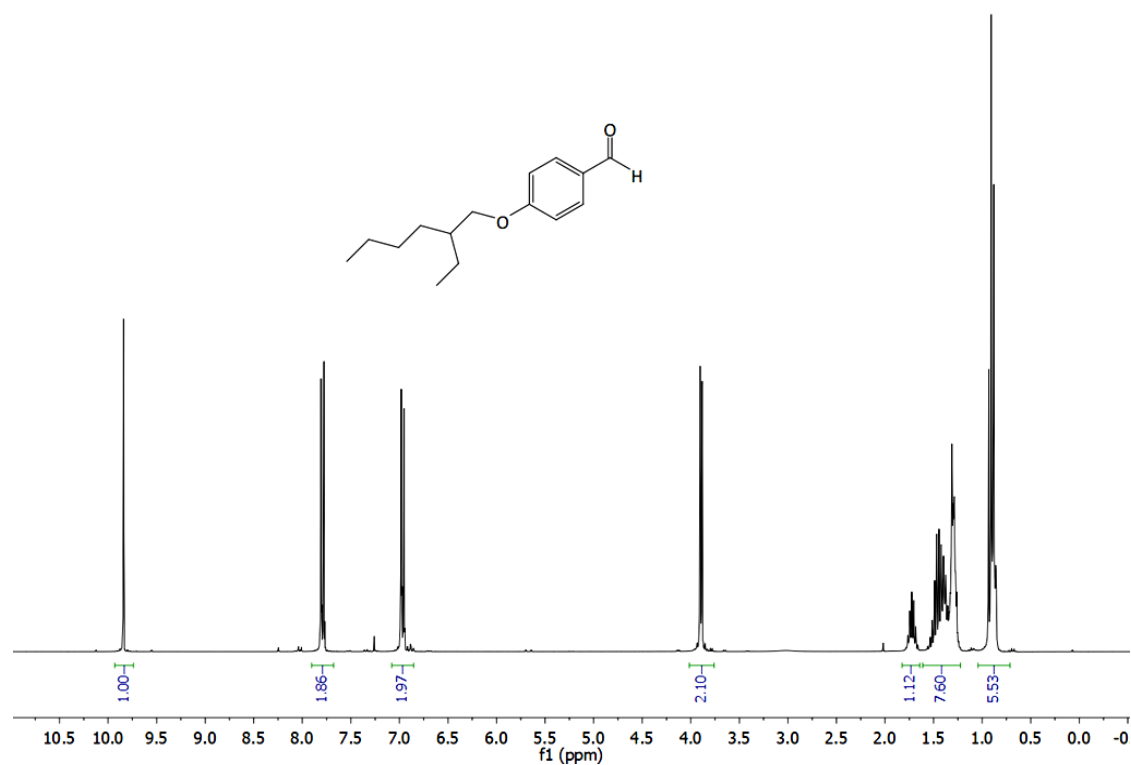
Termograma 19. Termograma de DSC do composto **57c**.Termograma 20. Termograma de DSC do composto **57d**.Termograma 21. Termograma de DSC do composto **63b**.

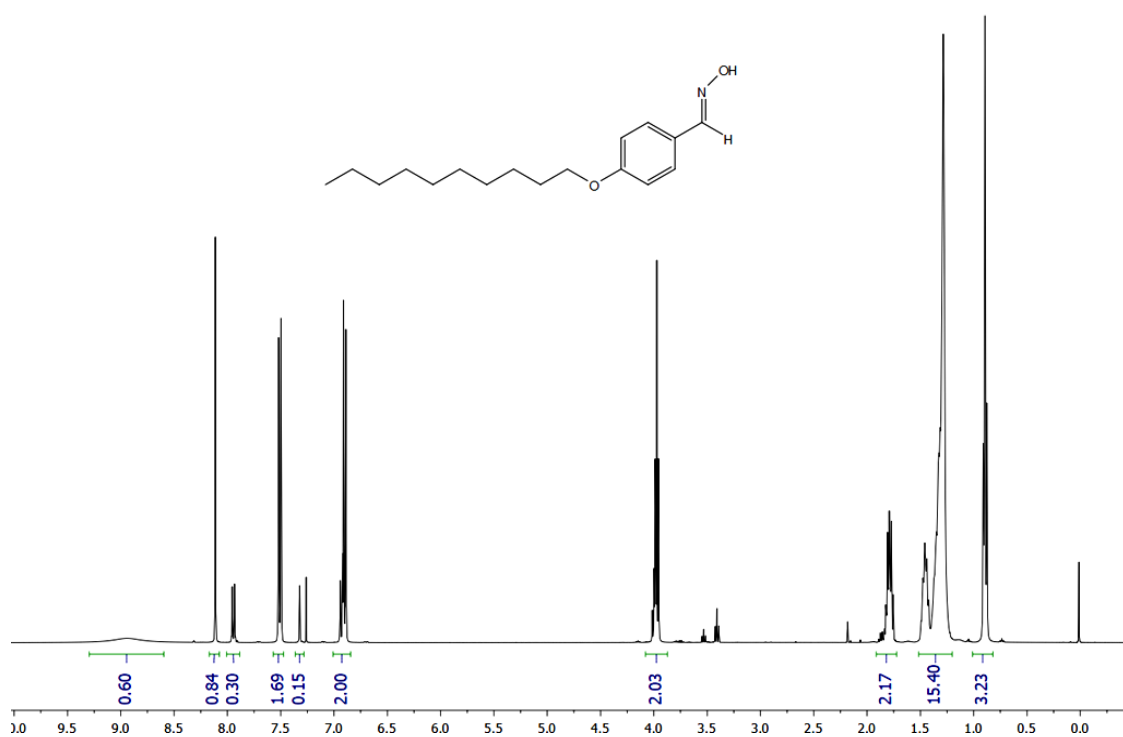
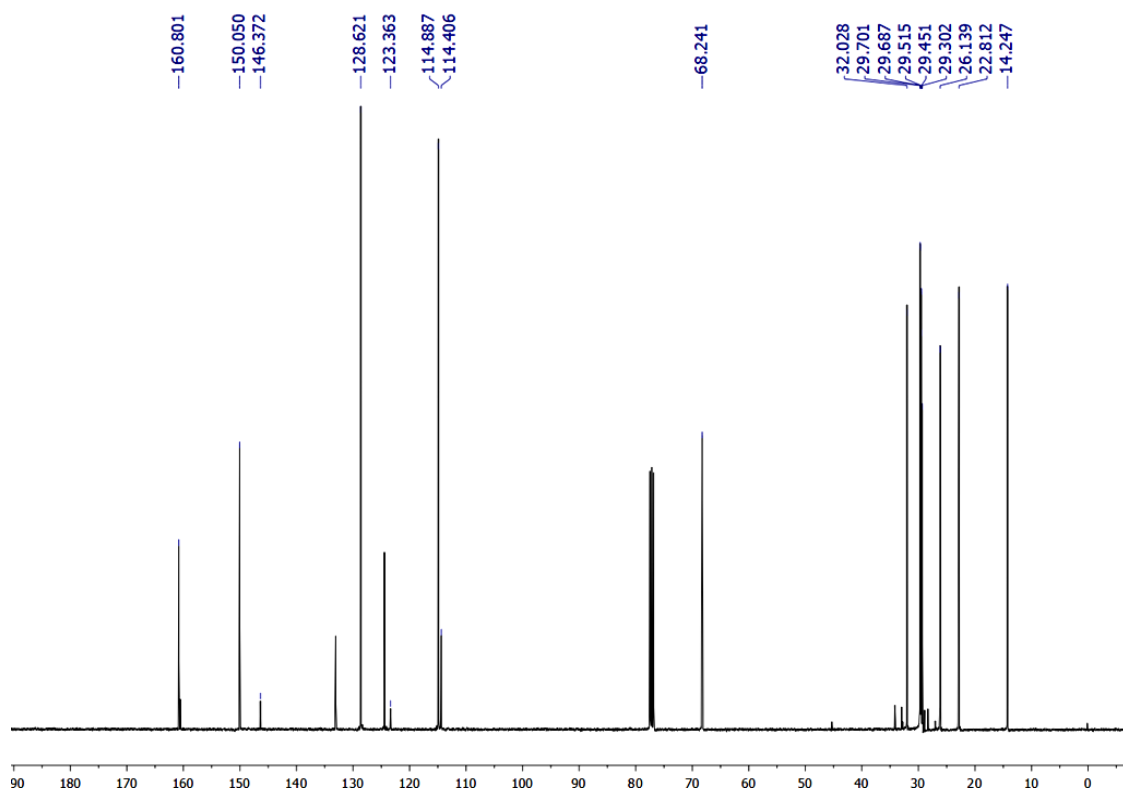


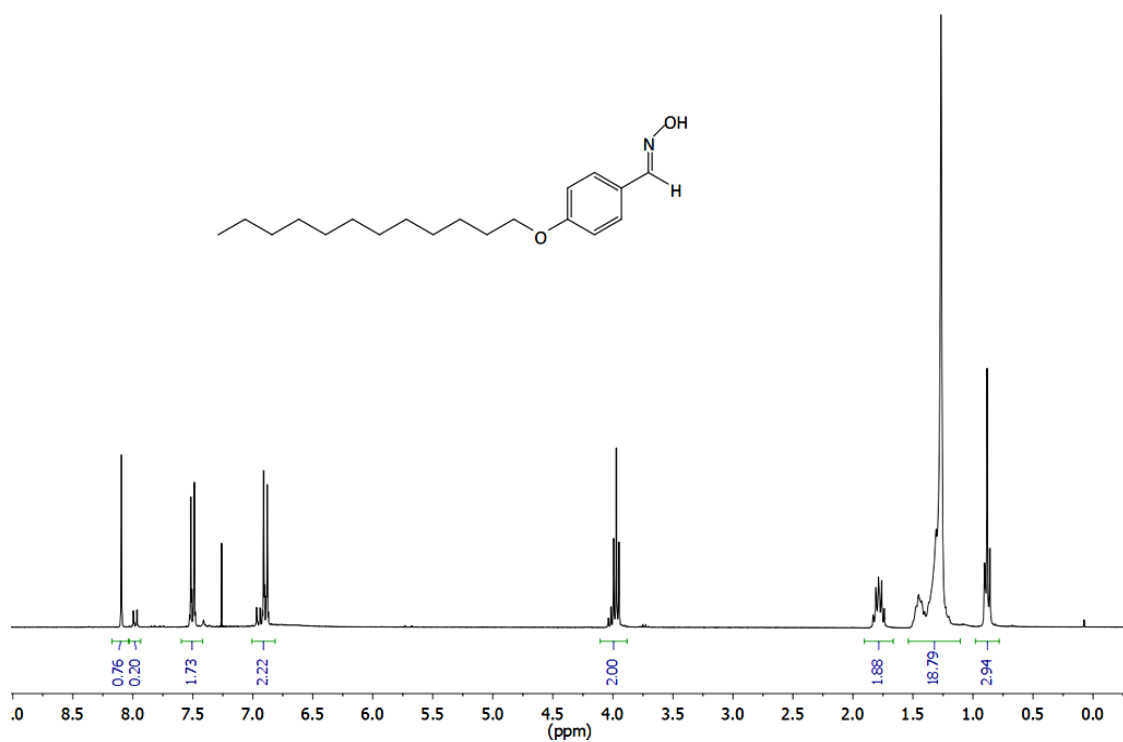
Termograma 25. Termograma de DSC do composto **85**.Termograma 26. Termograma de DSC do composto **88**.Termograma 27. Termograma de DSC do composto **89**.

## Espectros de Ressonância Magnética Nuclear

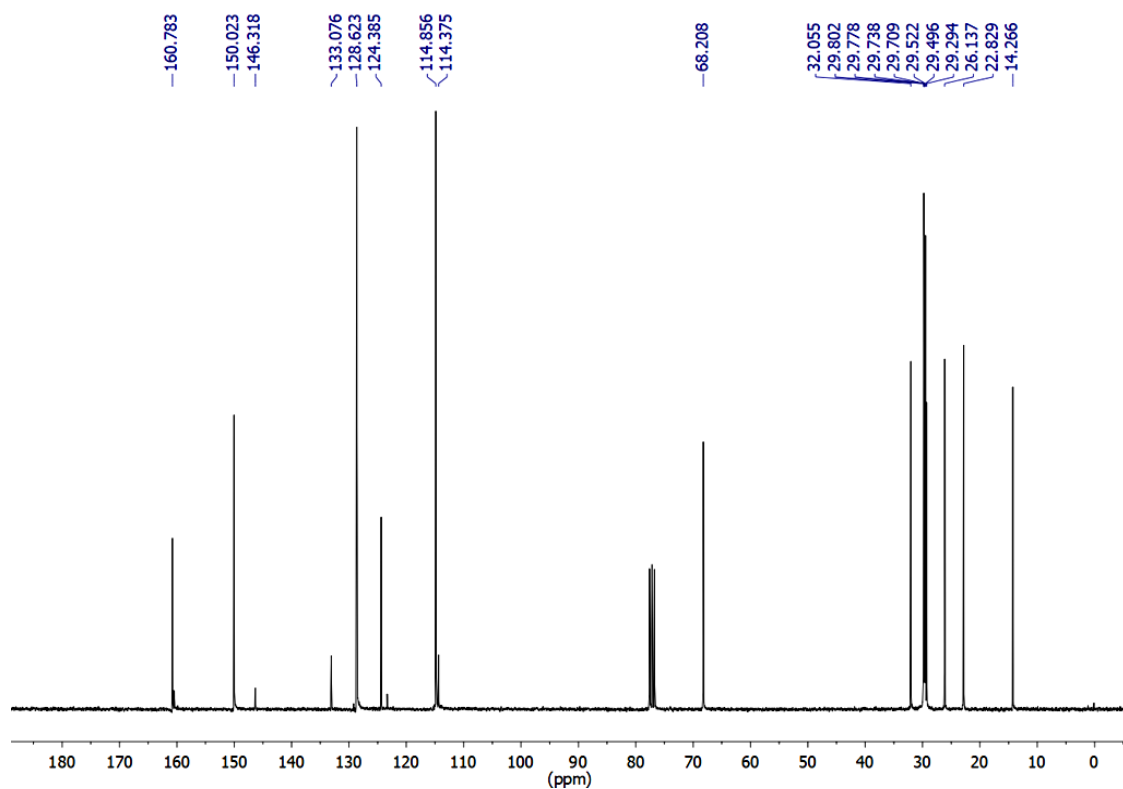
Espectro 1. Espectro de RMN de <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz) do composto **3a**.Espectro 2. Espectro de RMN de <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz) do composto **3b**.

Espectro 3. Espectro de RMN de <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz) do composto **3c**.Espectro 4. Espectro de RMN de <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz) do composto **3d**.

Espectro 5. Espectro de RMN de <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz) do composto **4b**.Espectro 6. Espectro de RMN de <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz) do composto **4b**.

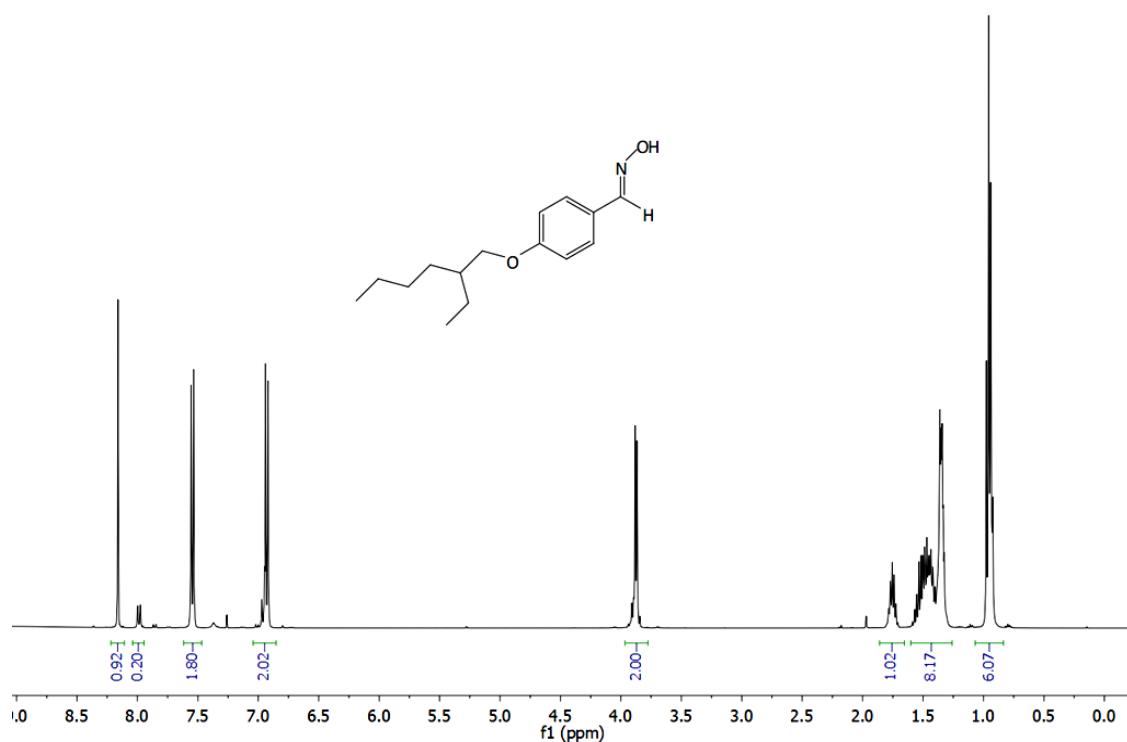
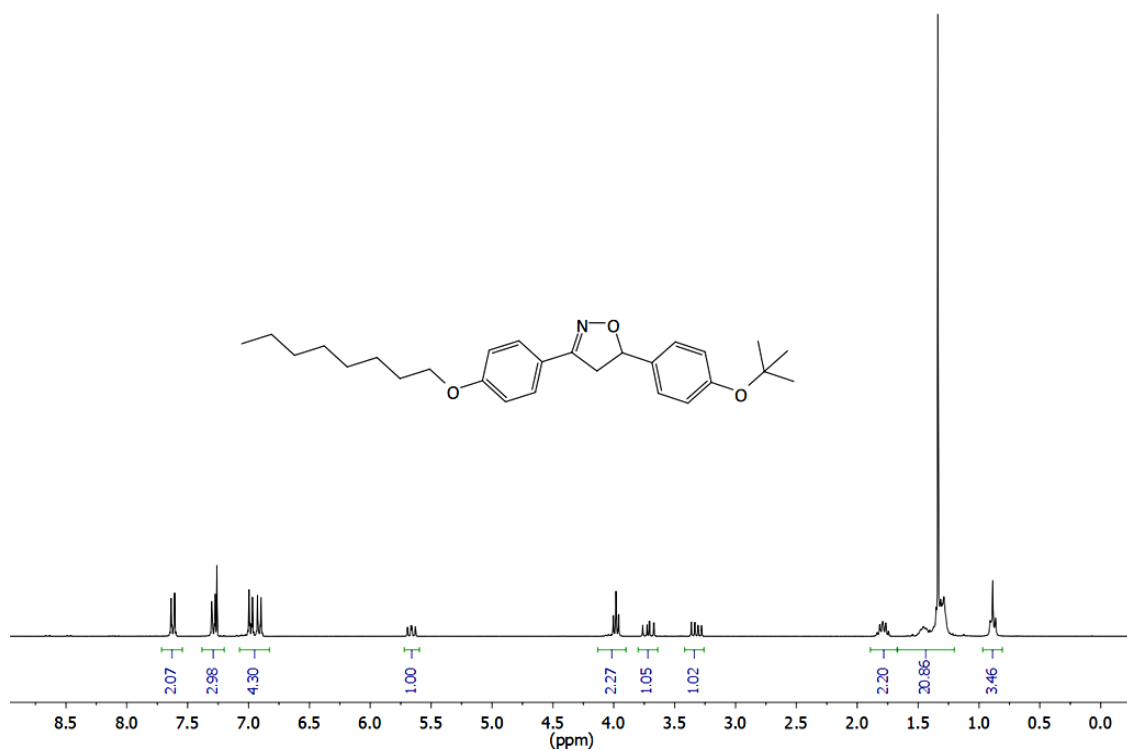


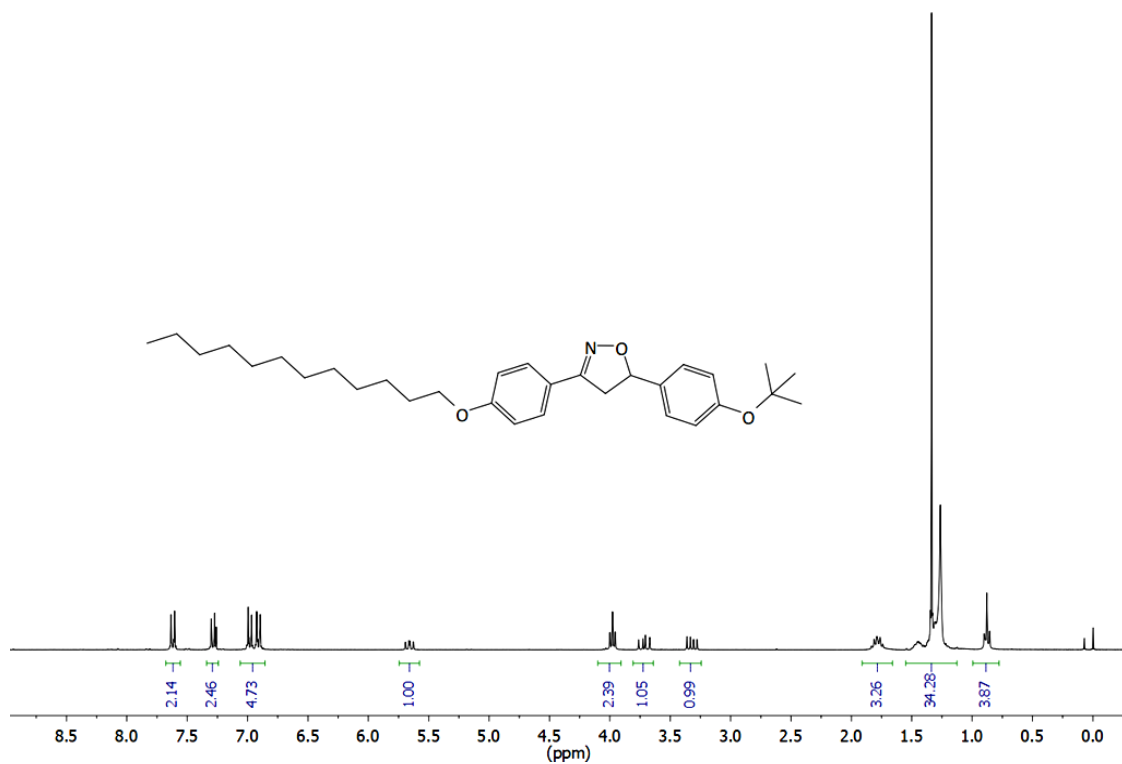
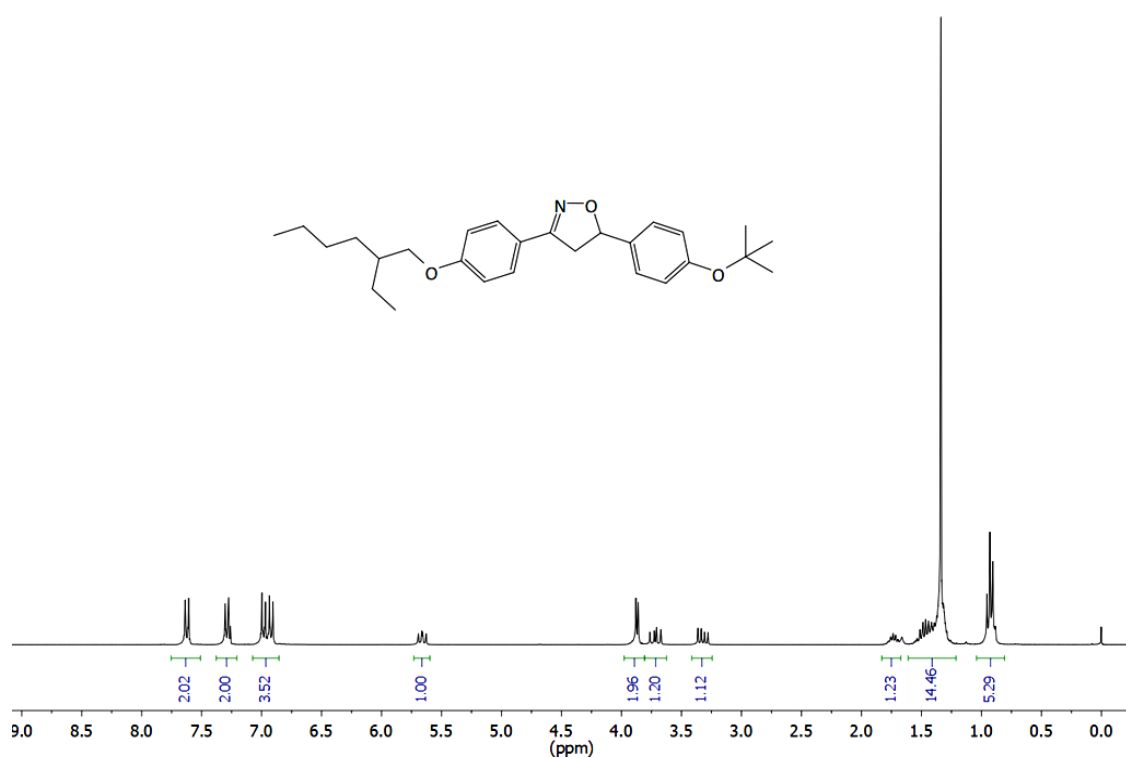
Espectro 7. Espectro de RMN de <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz) do composto **4c**.

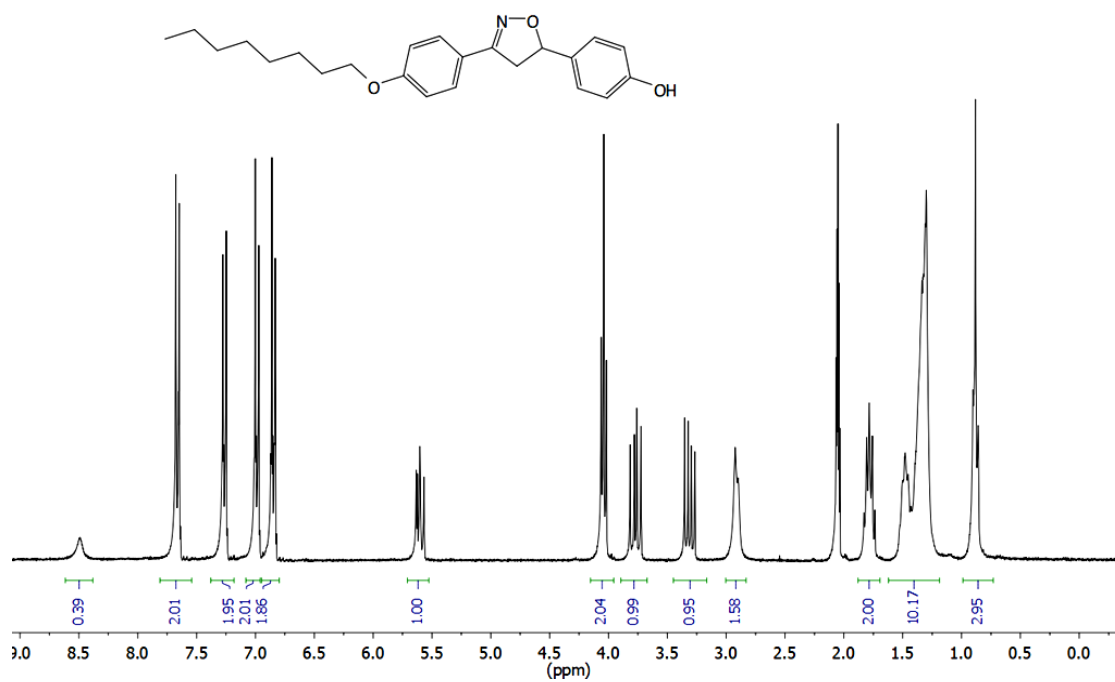
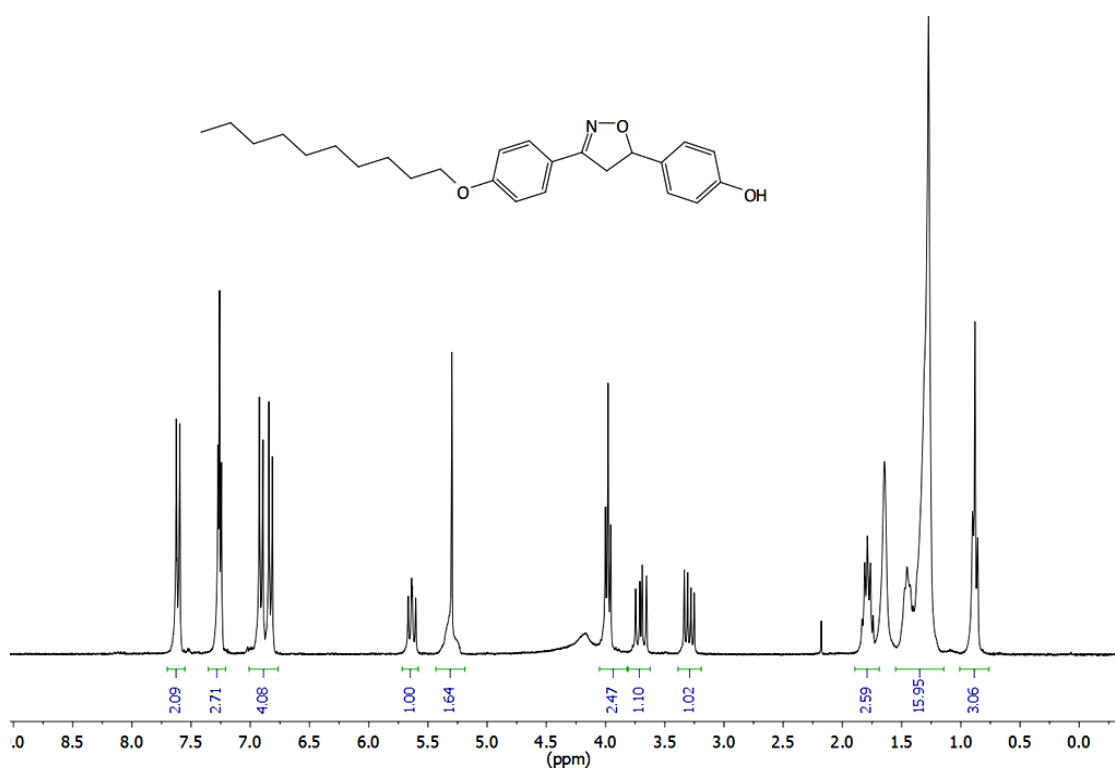


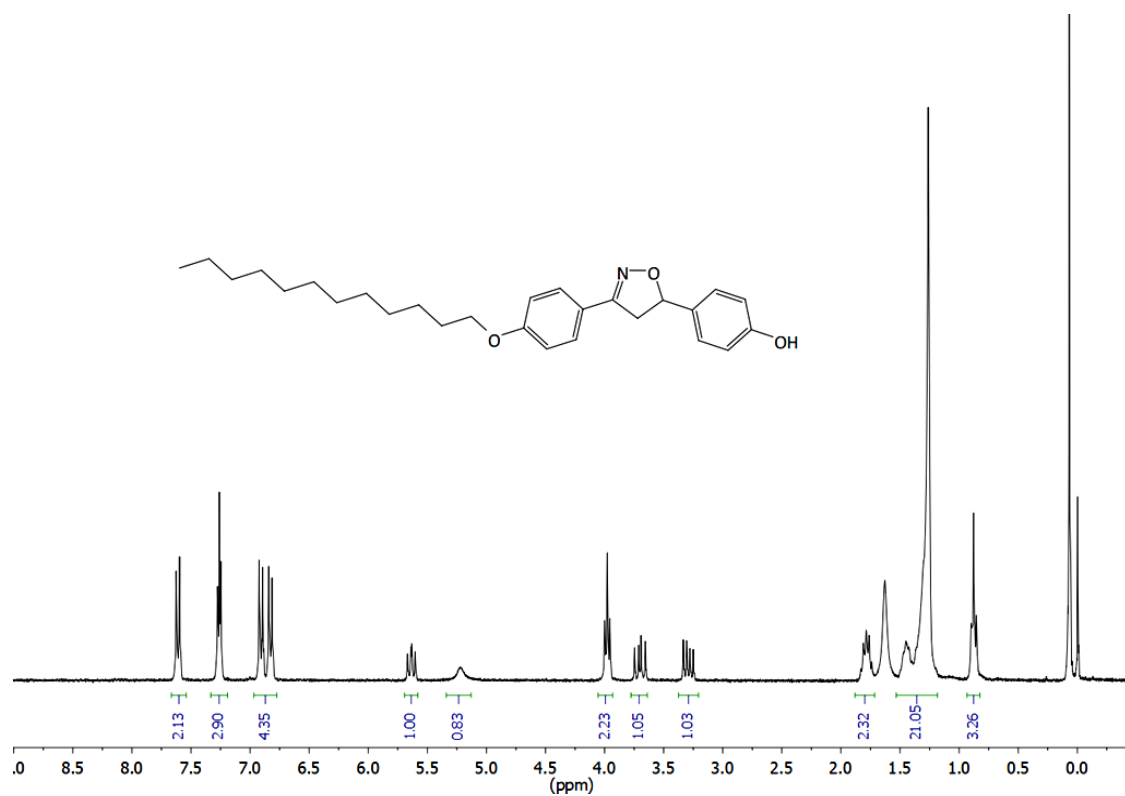
Espectro 8. Espectro de RMN de <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz) do composto **4c**.



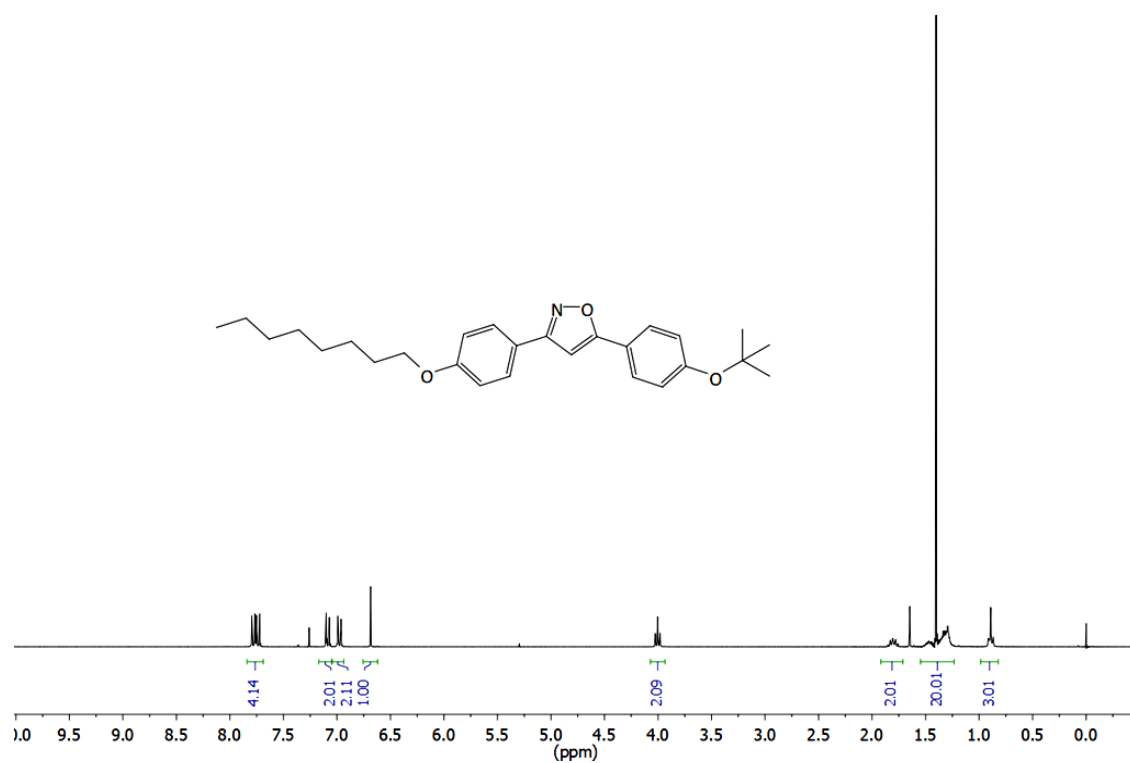
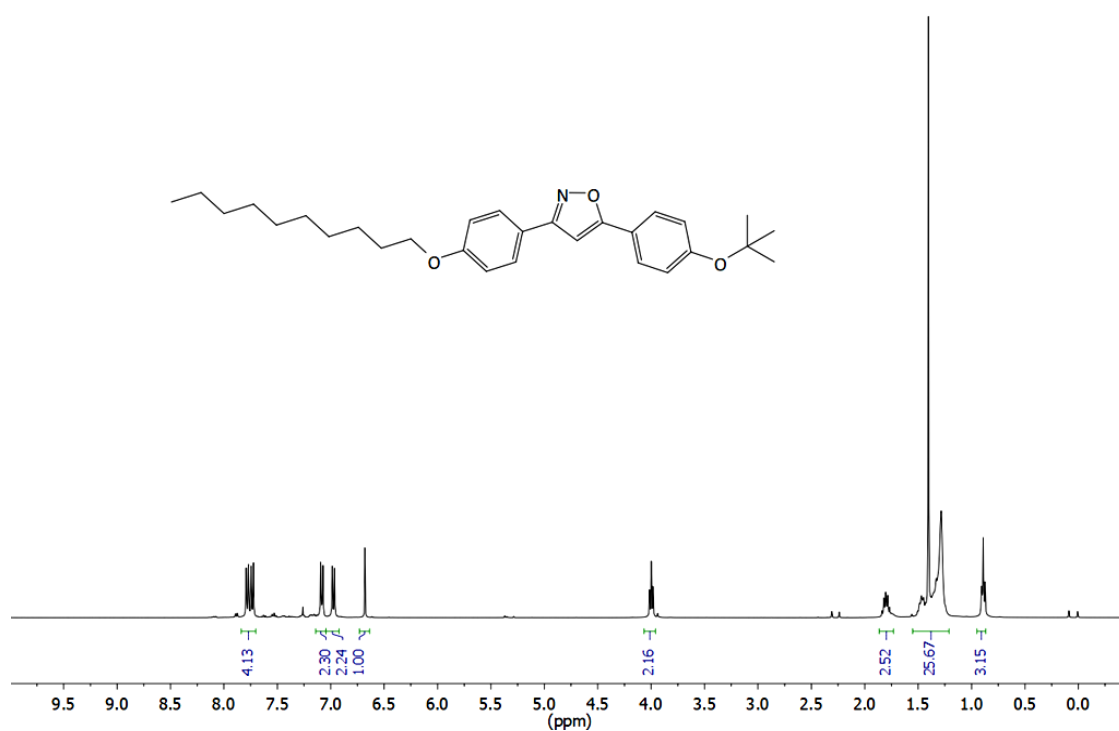
Espectro 9. Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz) do composto **4d**.Espectro 10. Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz) do composto **6a**.

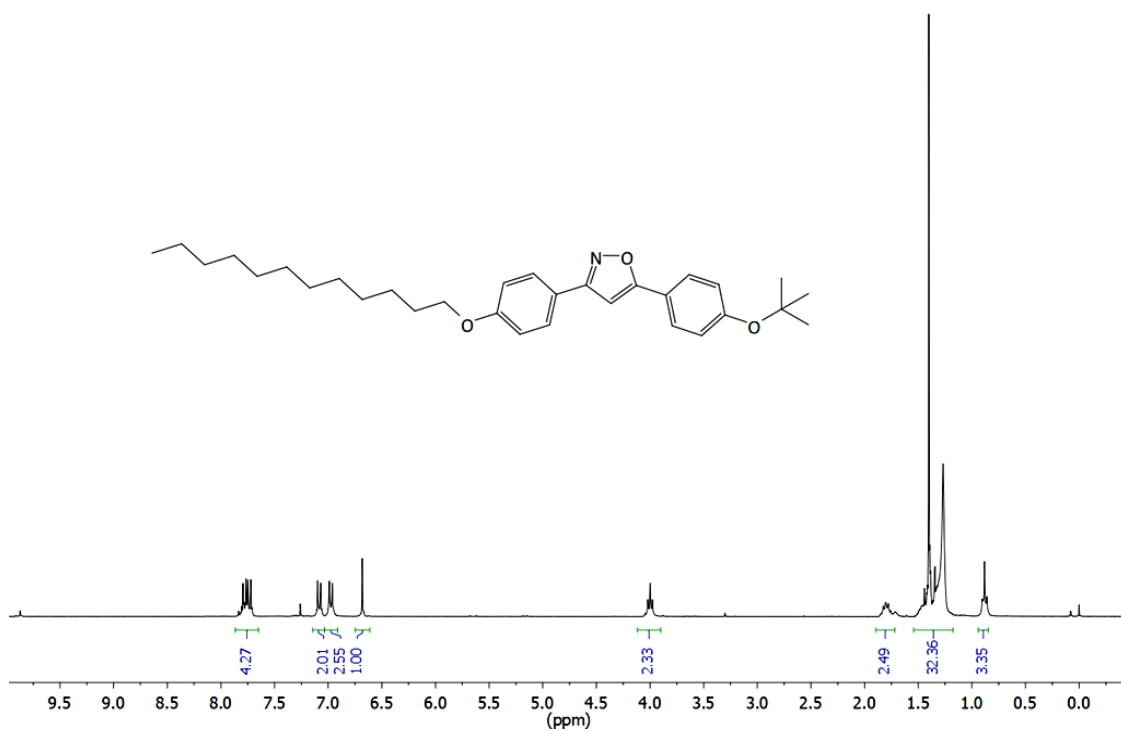
Espectro 11. Espectro de RMN de <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz) do composto **6c**.Espectro 12. Espectro de RMN de <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz) do composto **6d**.

Espectro 13. Espectro de RMN de <sup>1</sup>H (Acetona-d<sub>6</sub>, 400 MHz) do composto **7a**.Espectro 14. Espectro de RMN de <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz) do composto **7b**.

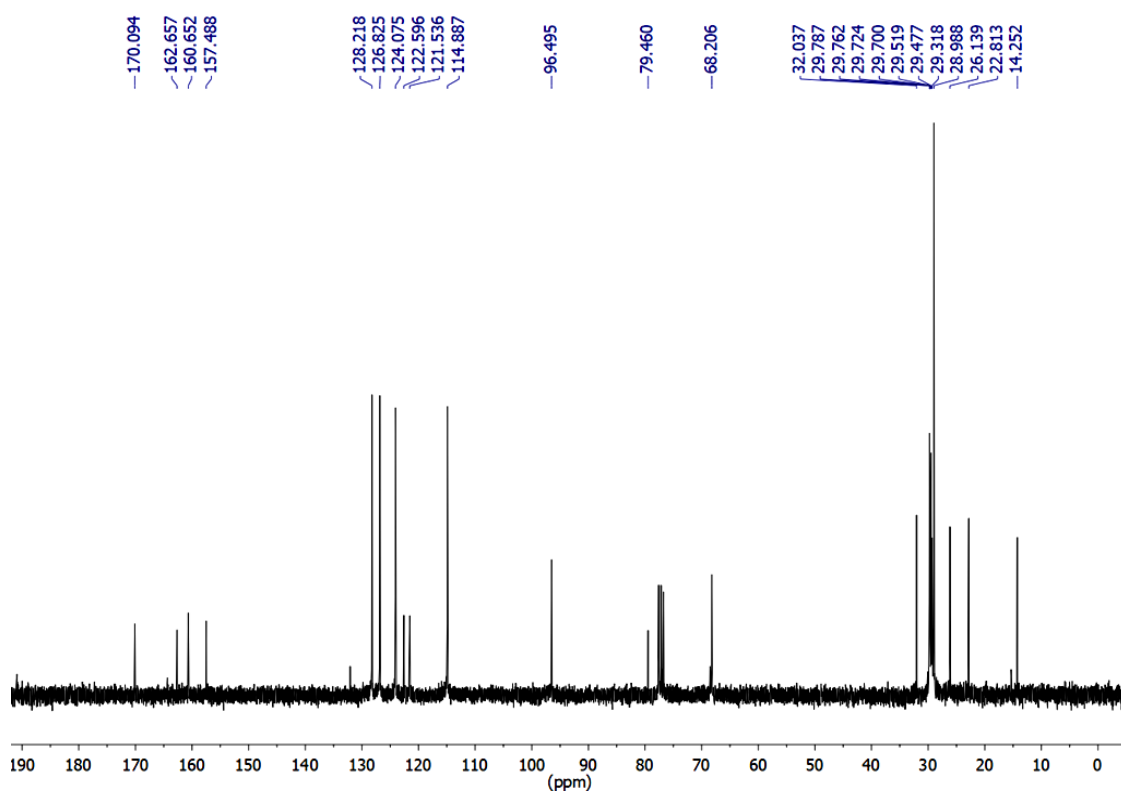


Espectro 15. Espectro de RMN de <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz) do composto **7c**.

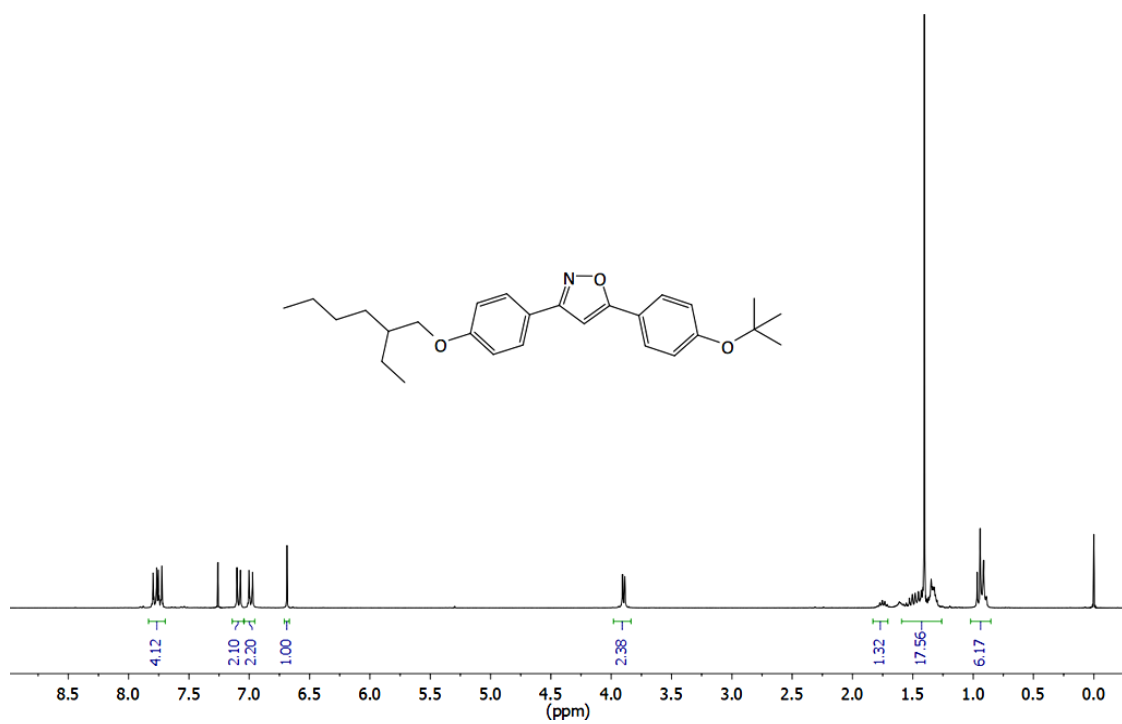
Espectro 16. Espectro de RMN de <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz) do composto **8a**.Espectro 17. Espectro de RMN de <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz) do composto **8b**.



Espectro 18. Espectro de RMN de <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz) do composto **8c**.

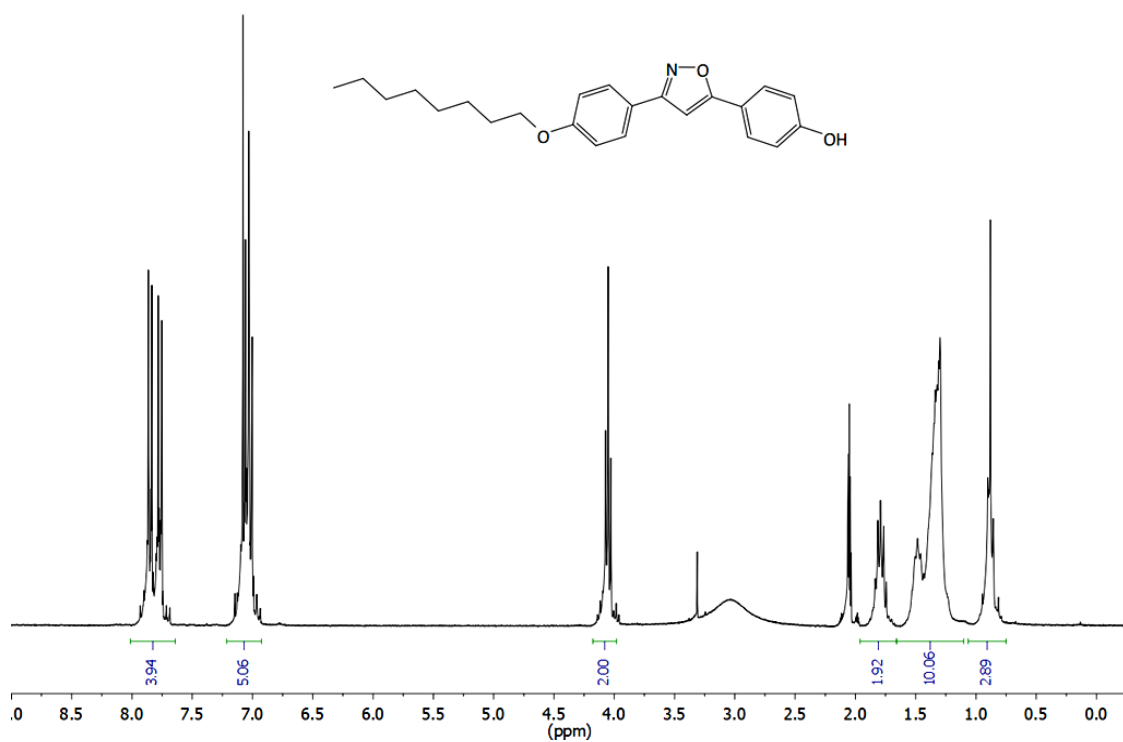
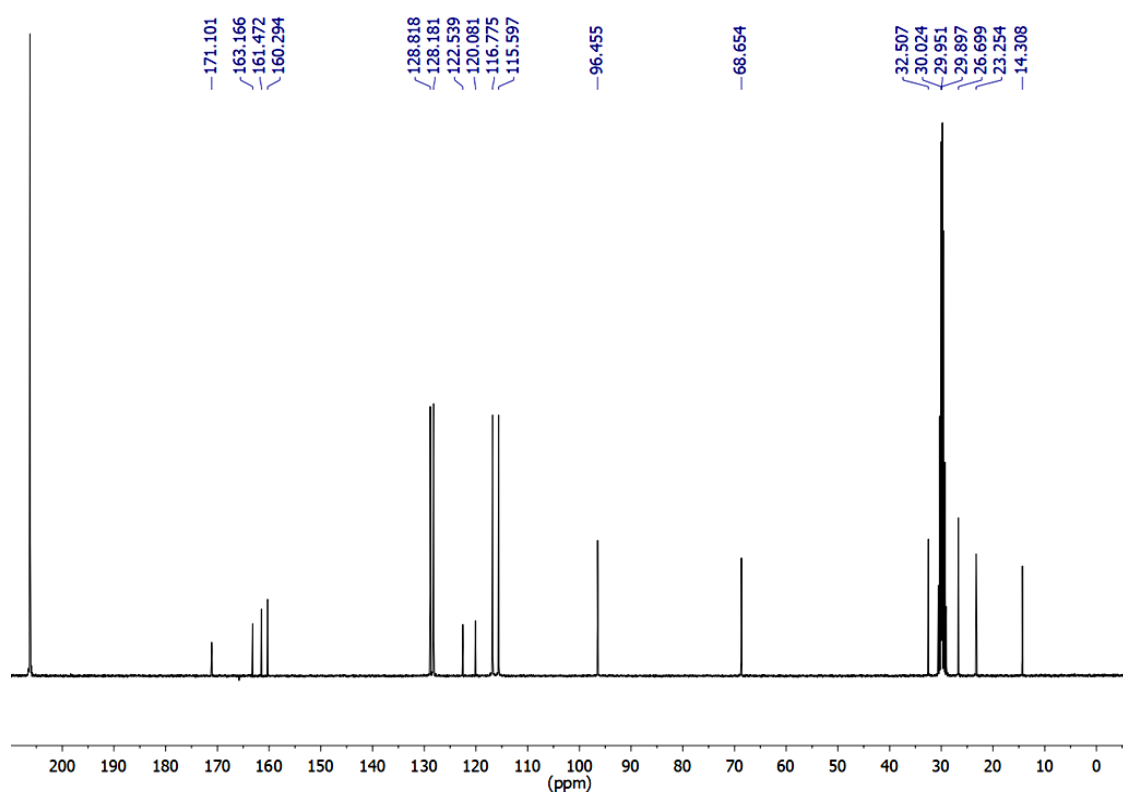


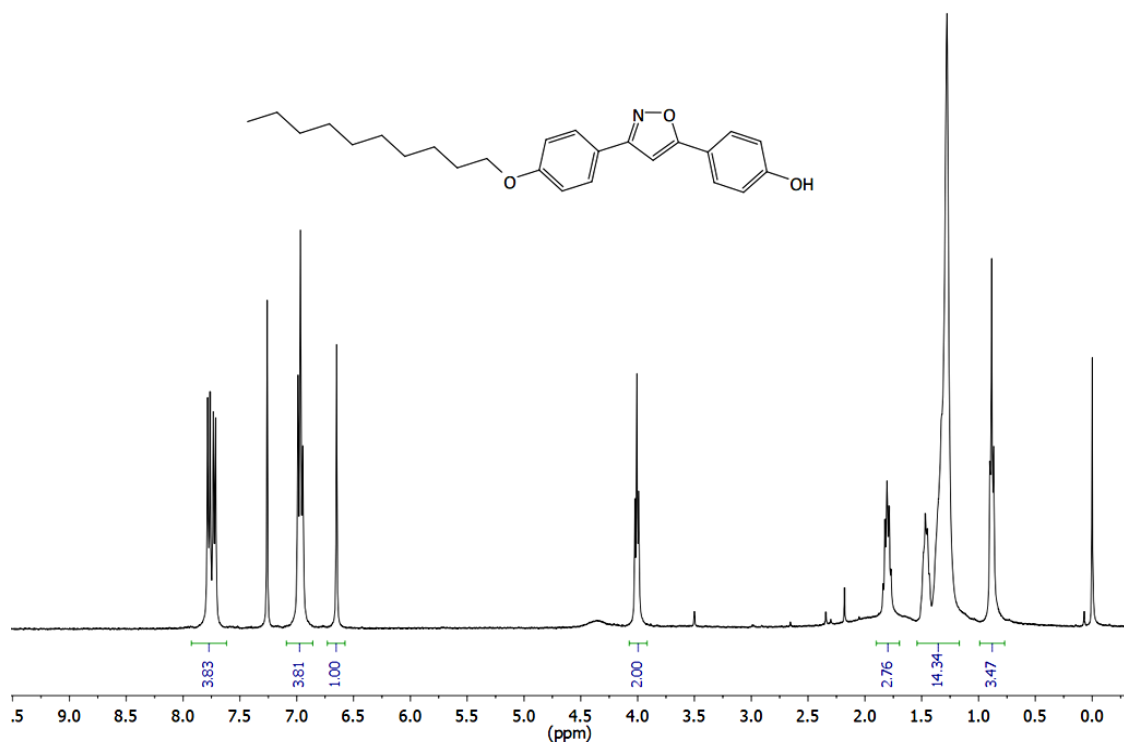
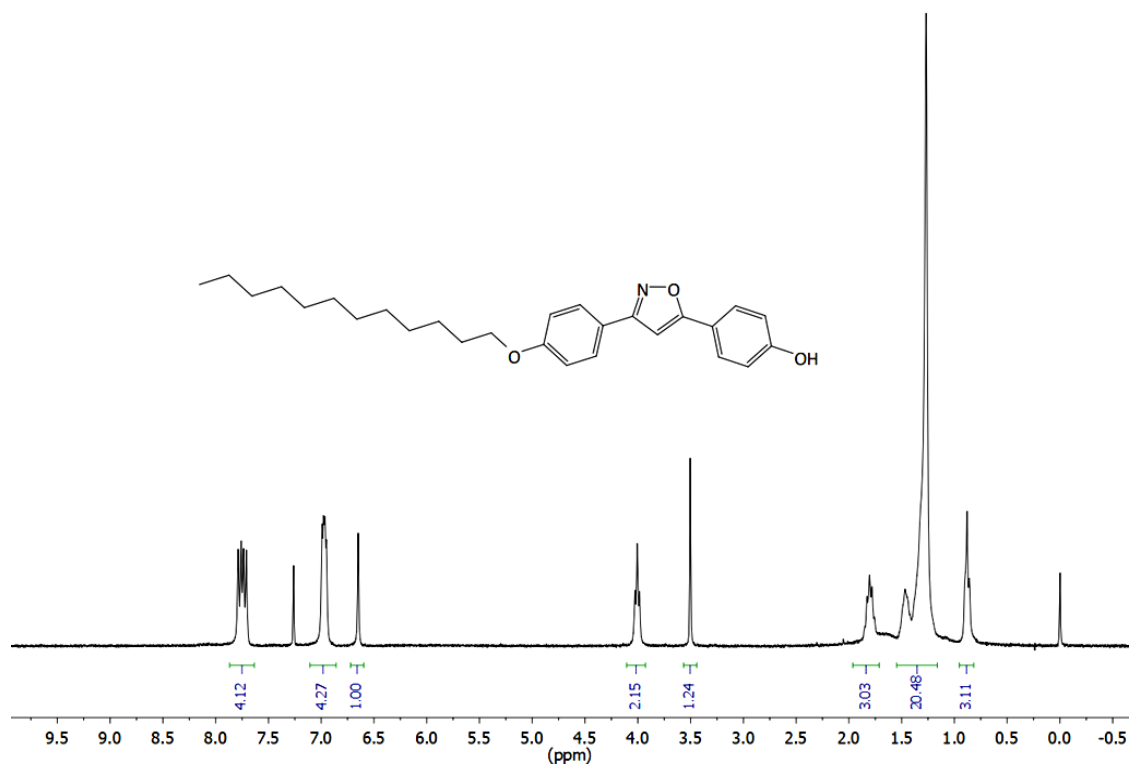
Espectro 19. Espectro de RMN de <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz) do composto **8c**.

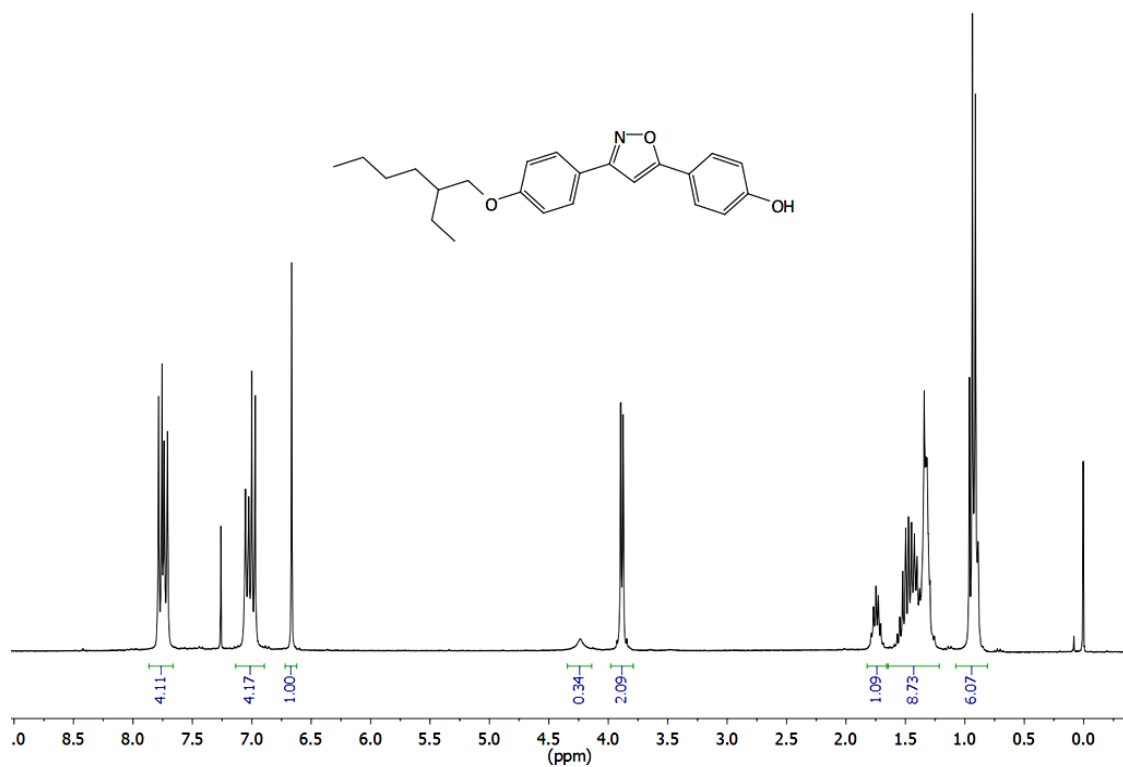
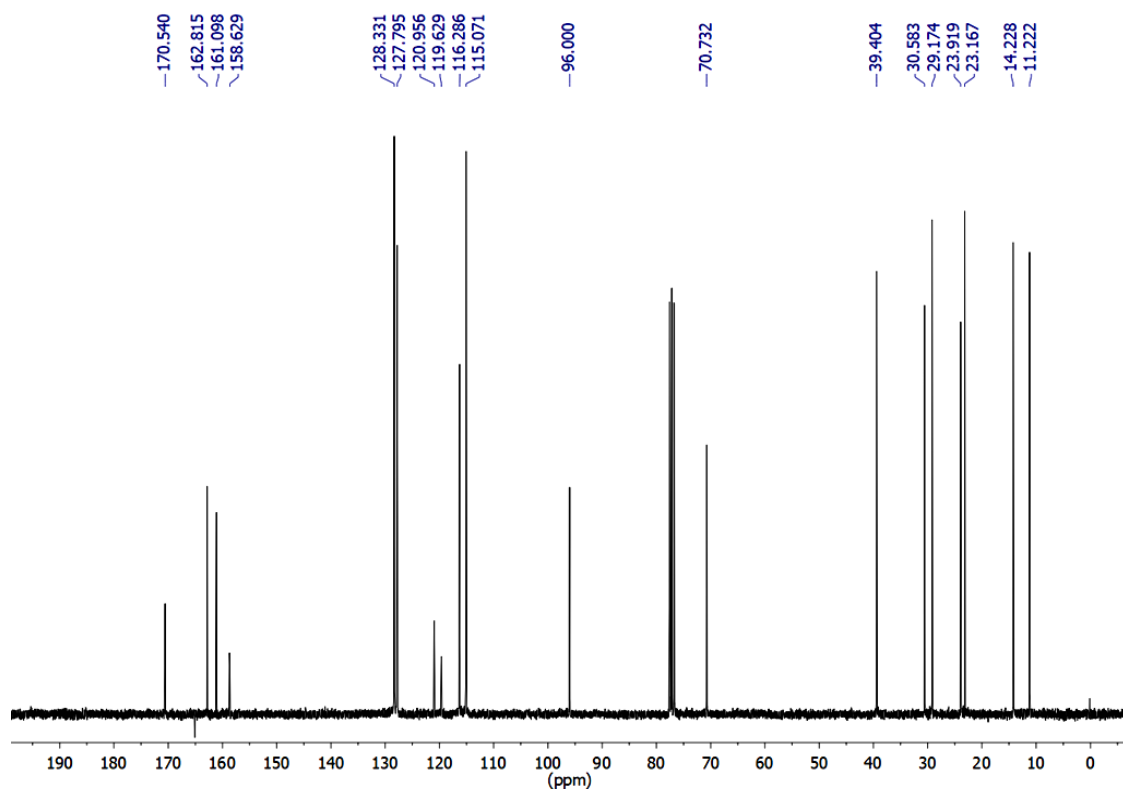


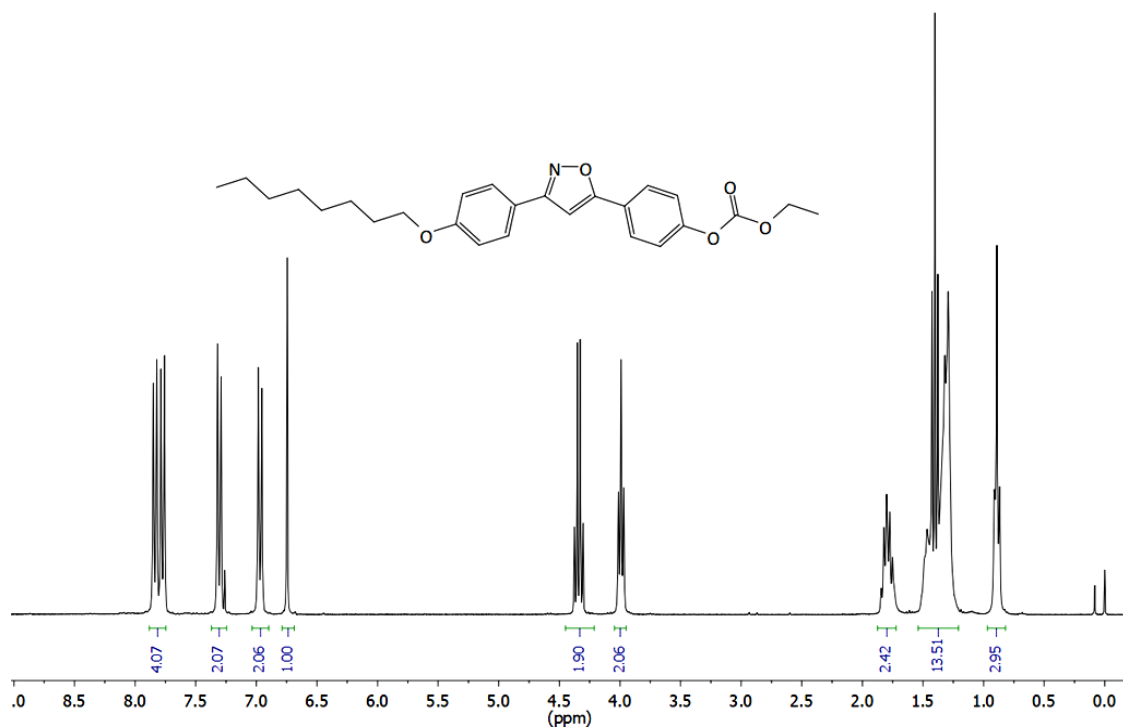
Espectro 20. Espectro de RMN de <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz) do composto 8d.



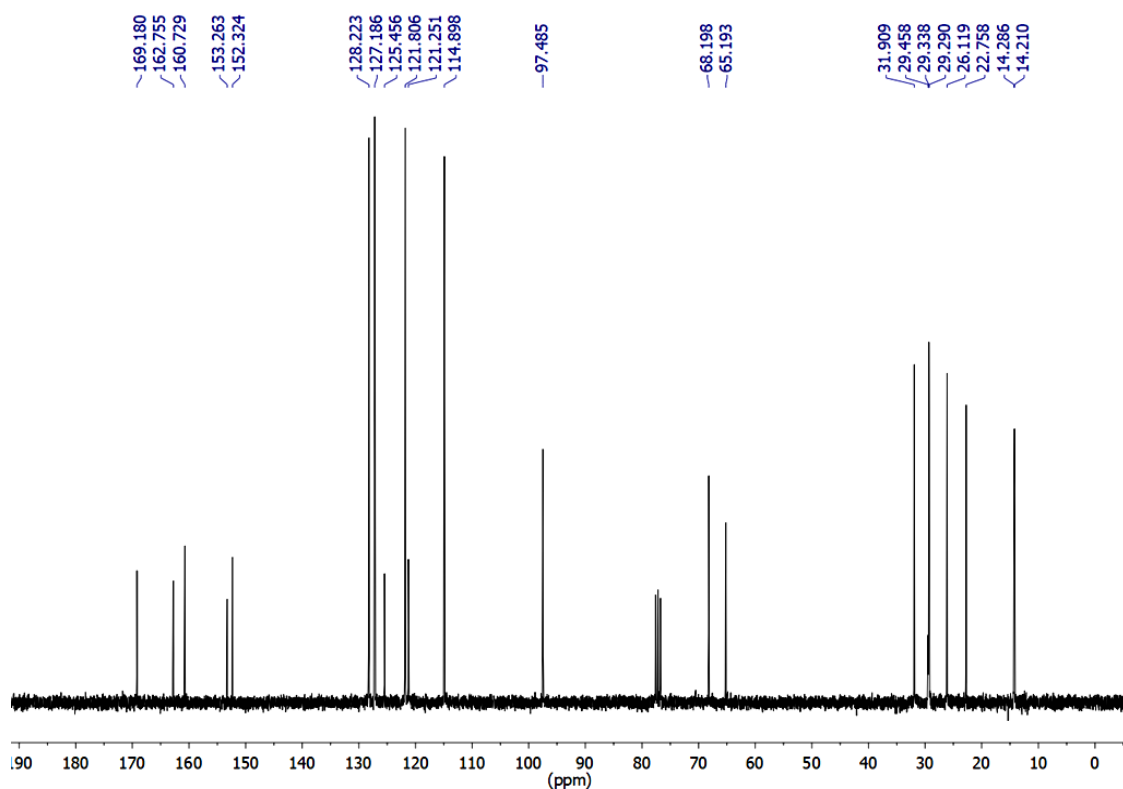
Espectro 21. Espectro de RMN de <sup>1</sup>H (Acetona-d<sup>6</sup>, 300 MHz) do composto **9a**.Espectro 22. Espectro de RMN de <sup>13</sup>C (Acetona-d<sup>6</sup>, 75 MHz) do composto **9a**.

Espectro 23. Espectro de RMN de <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz) do composto **9b**.Espectro 24. Espectro de RMN de <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz) do composto **9c**.

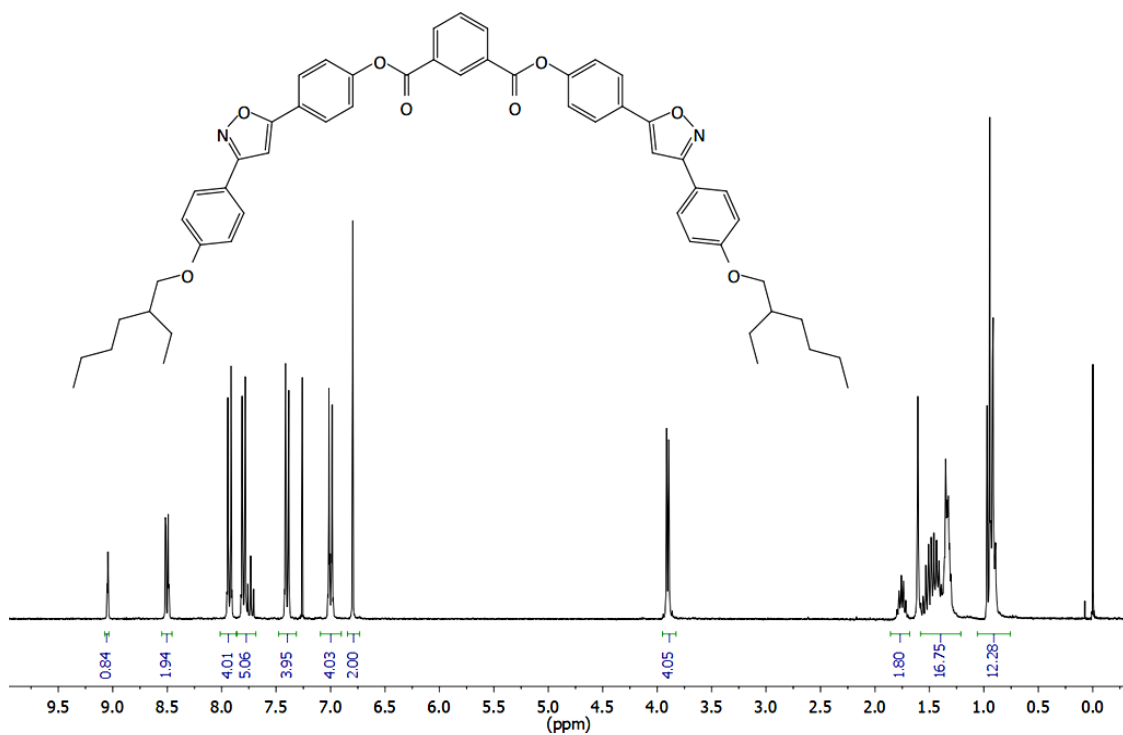
Espectro 25. Espectro de RMN de <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz) do composto **9d**.Espectro 26. Espectro de RMN de <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz) do composto **9d**.



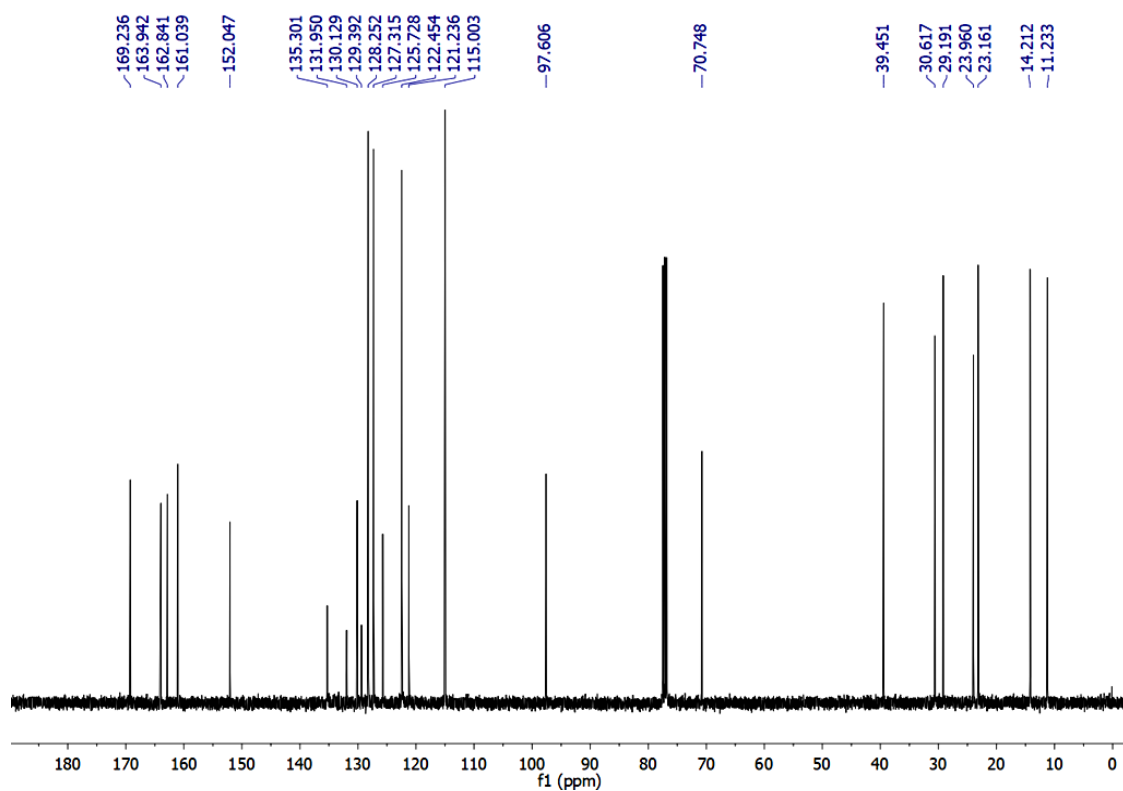
Espectro 27. Espectro de RMN de <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz) do composto 12.



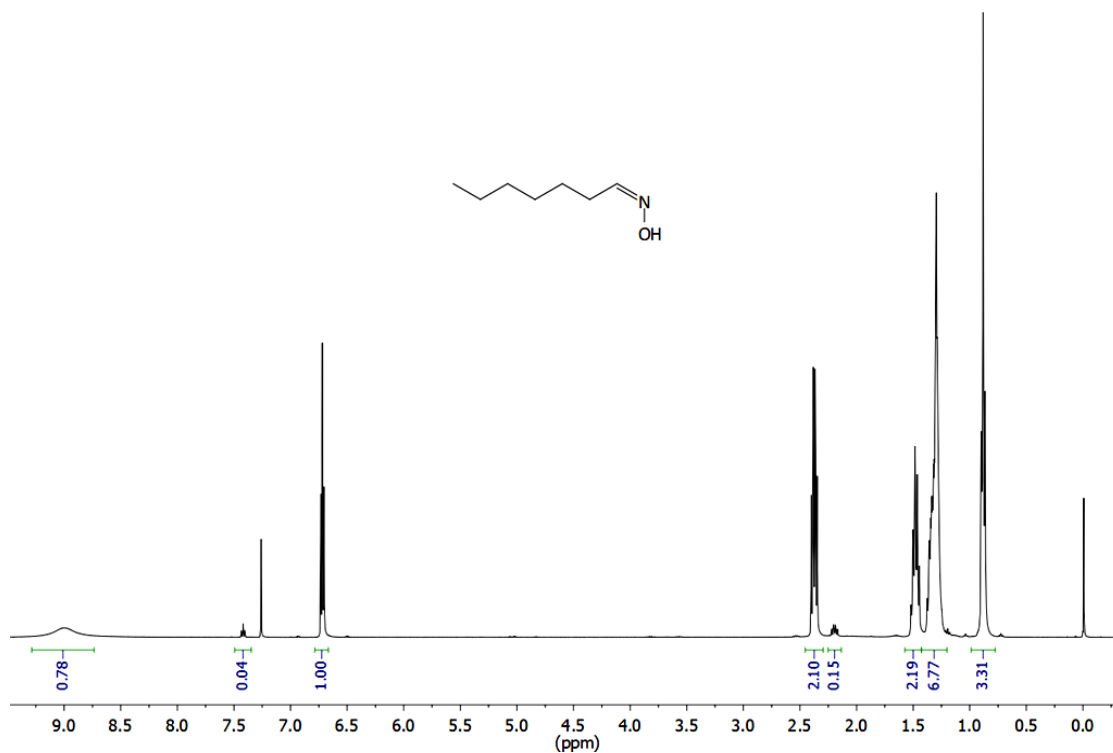
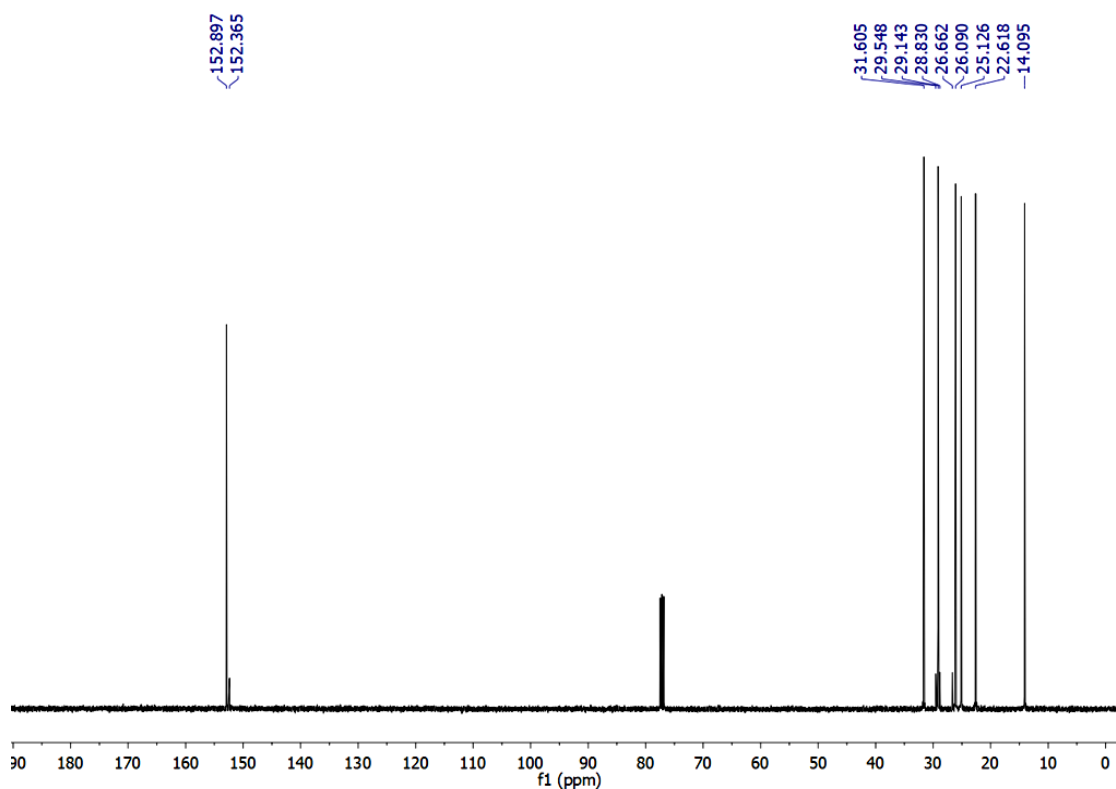
Espectro 28. Espectro de RMN de <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz) do composto 12.

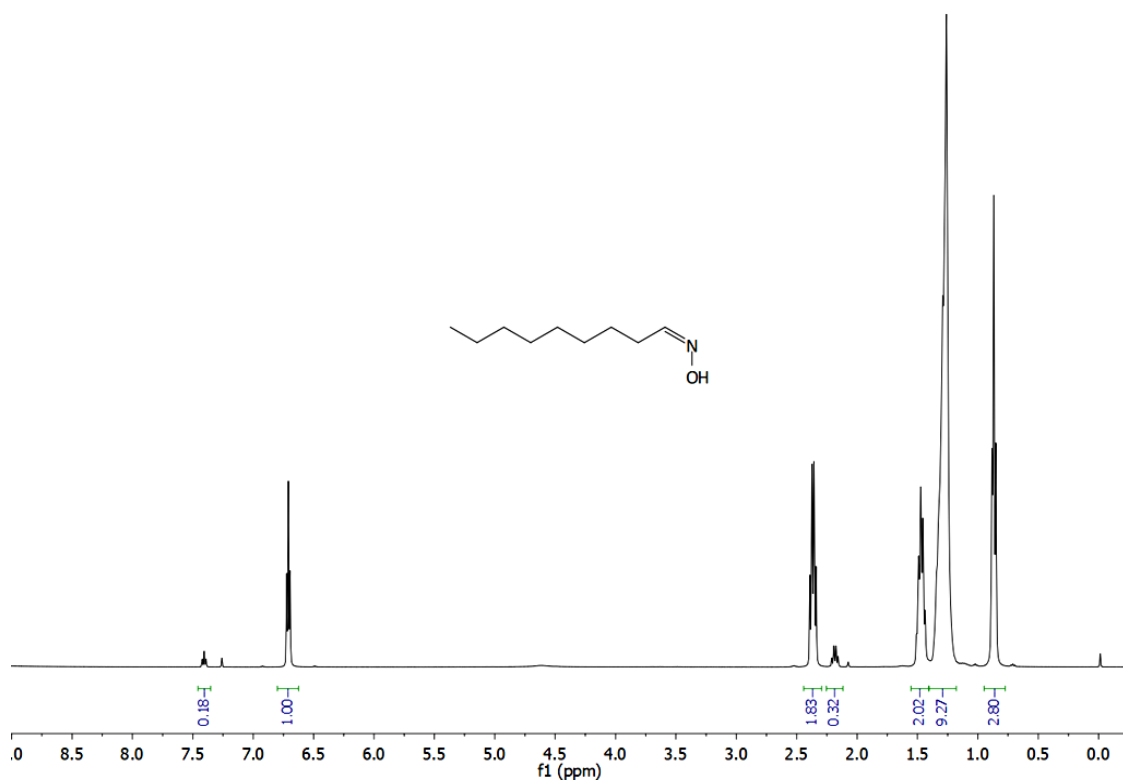
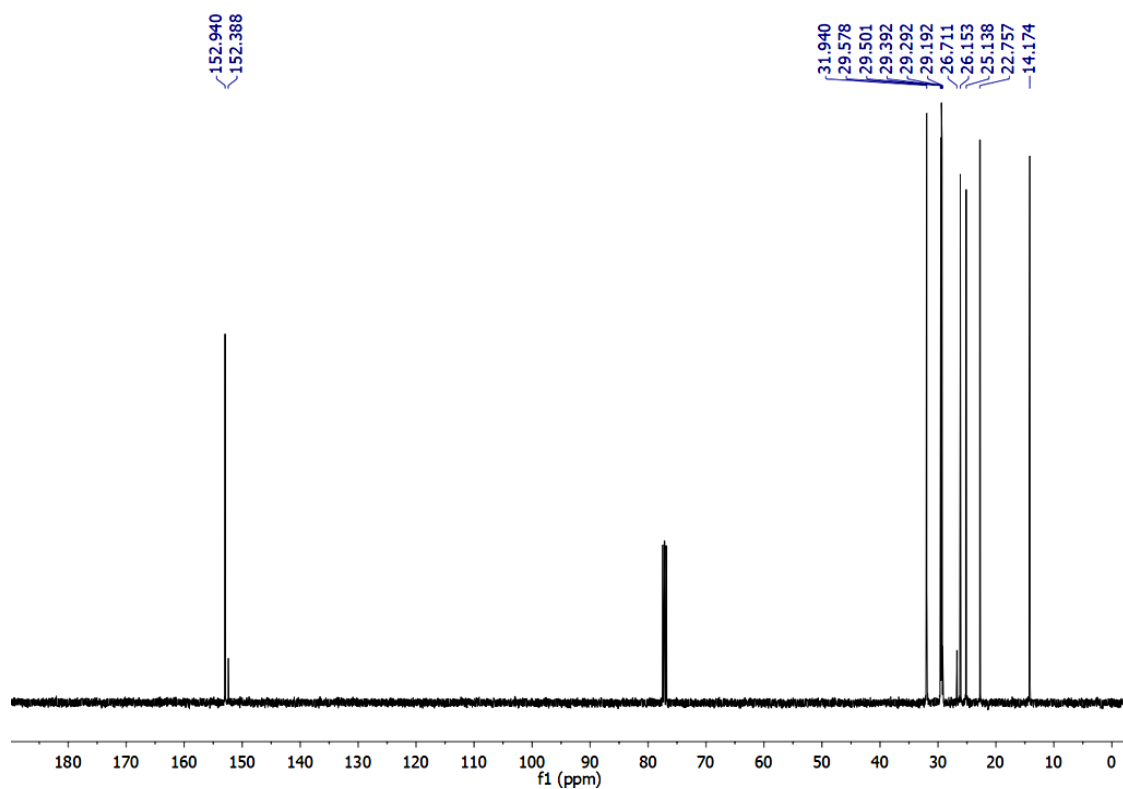


Espectro 29. Espectro de RMN de <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz) do composto **11d**.

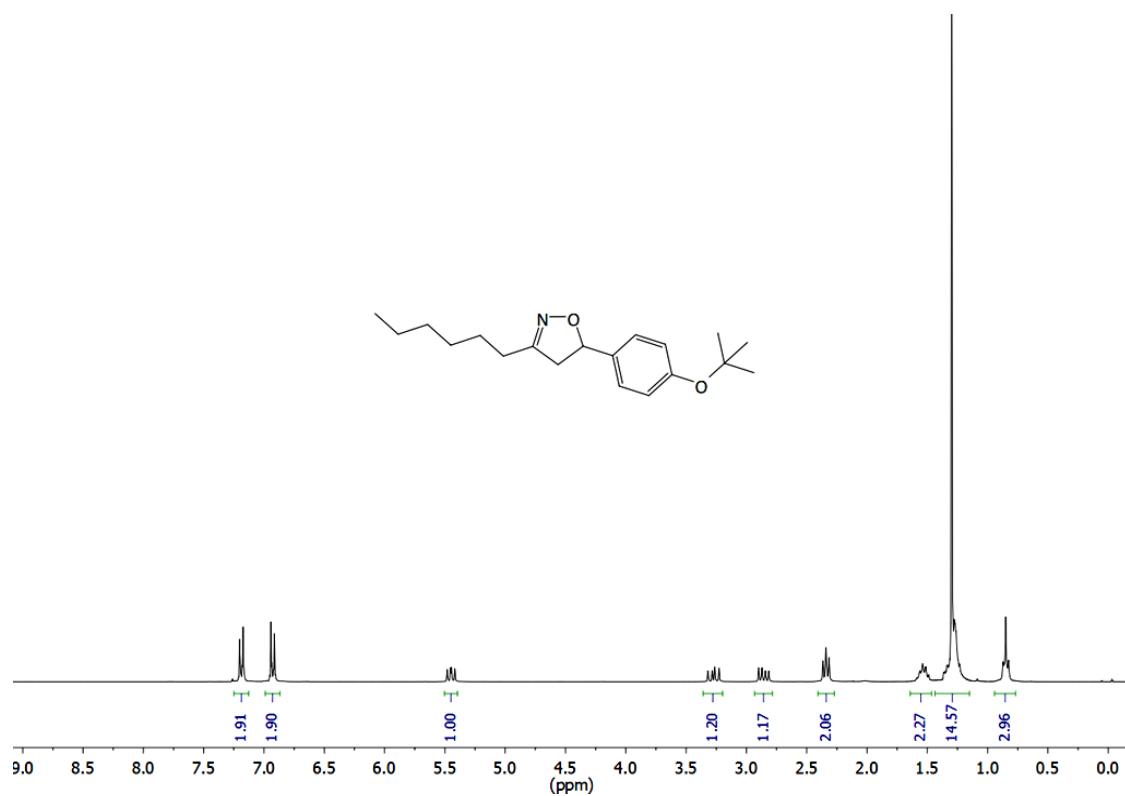


Espectro 30. Espectro de RMN de <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz) do composto **11d**.

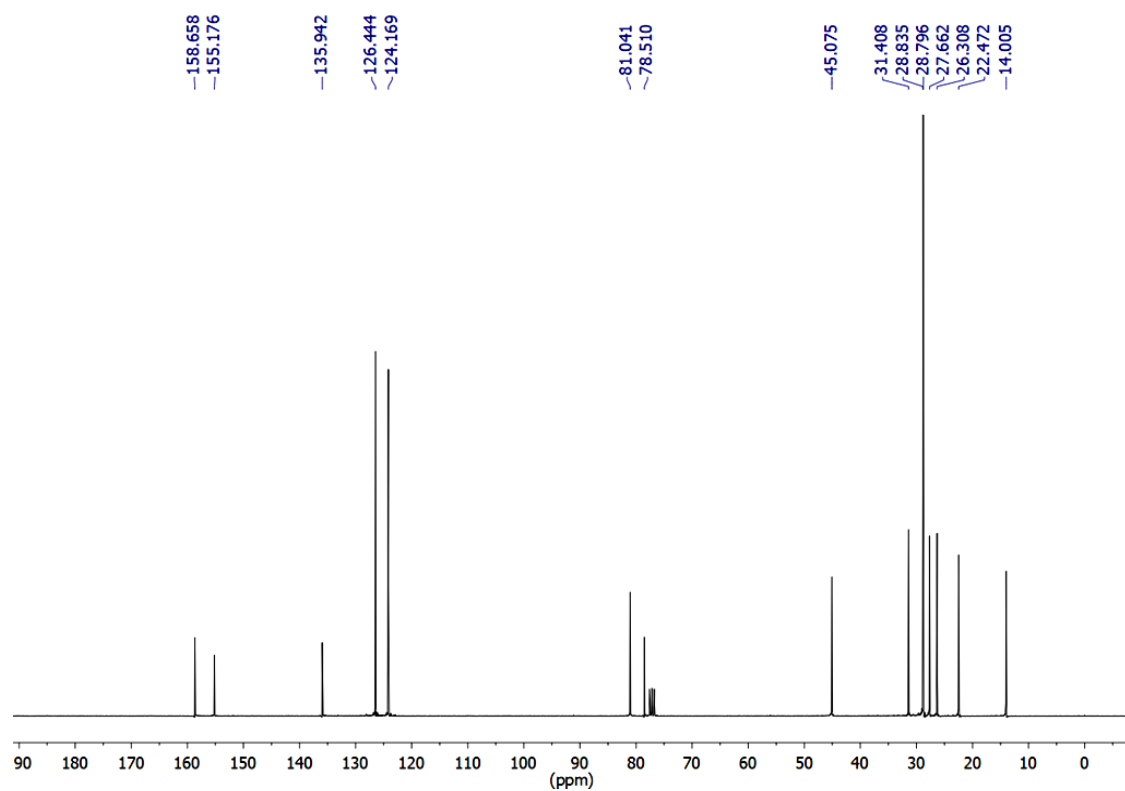
Espectro 31. Espectro de RMN de <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz) do composto 14a.Espectro 32. Espectro de RMN de <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz) do composto 14a.

Espectro 33. Espectro de RMN de <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz) do composto **14b**.Espectro 34. Espectro de RMN de <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz) do composto **14b**.

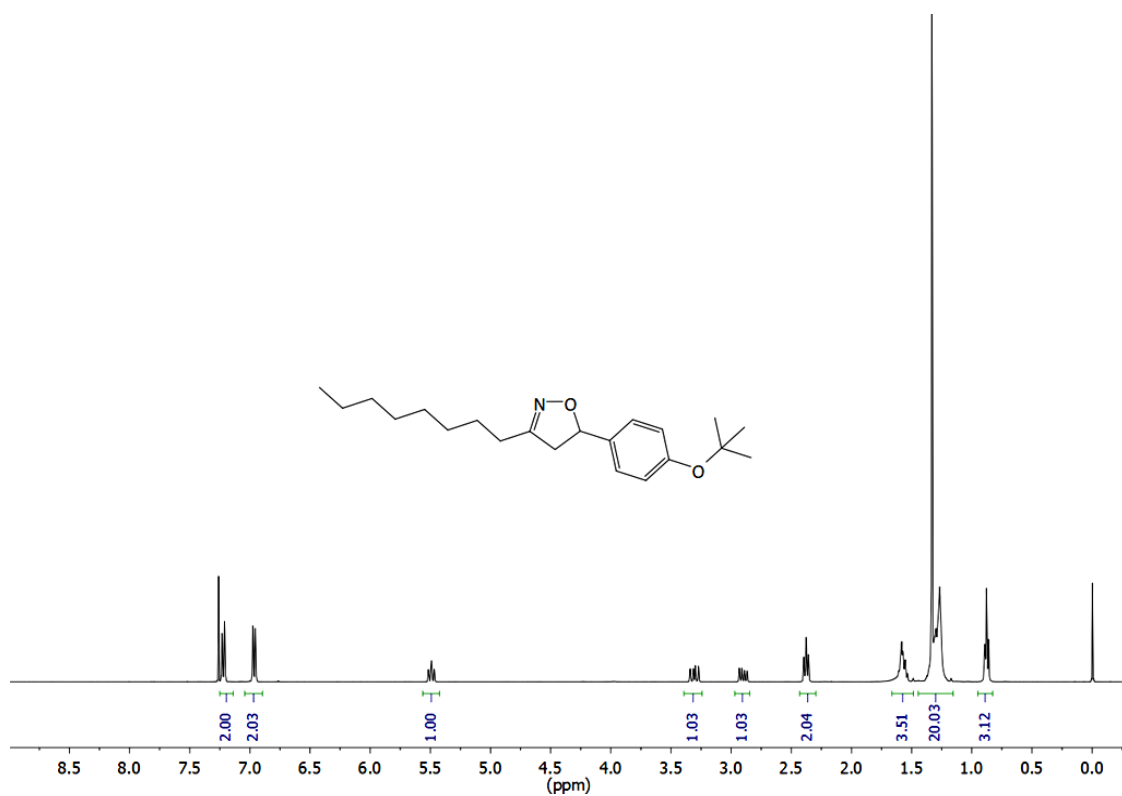
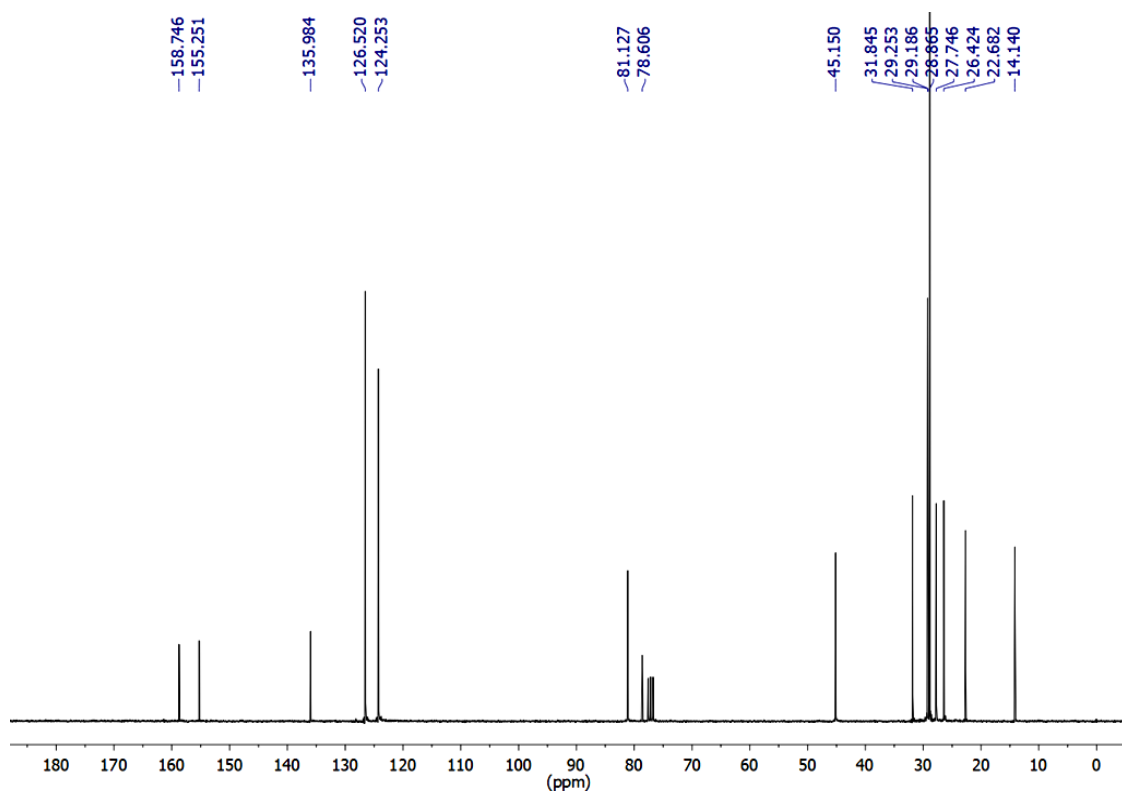


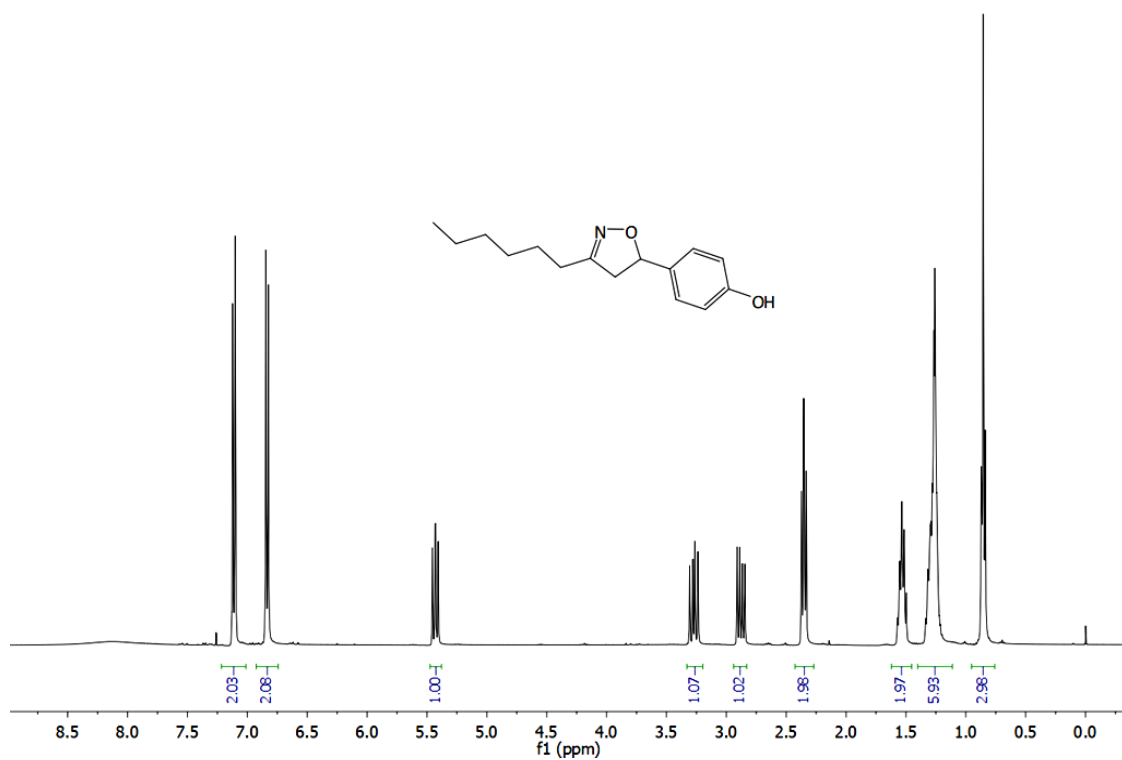


Espectro 35. Espectro de RMN de <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz) do composto **15a**.

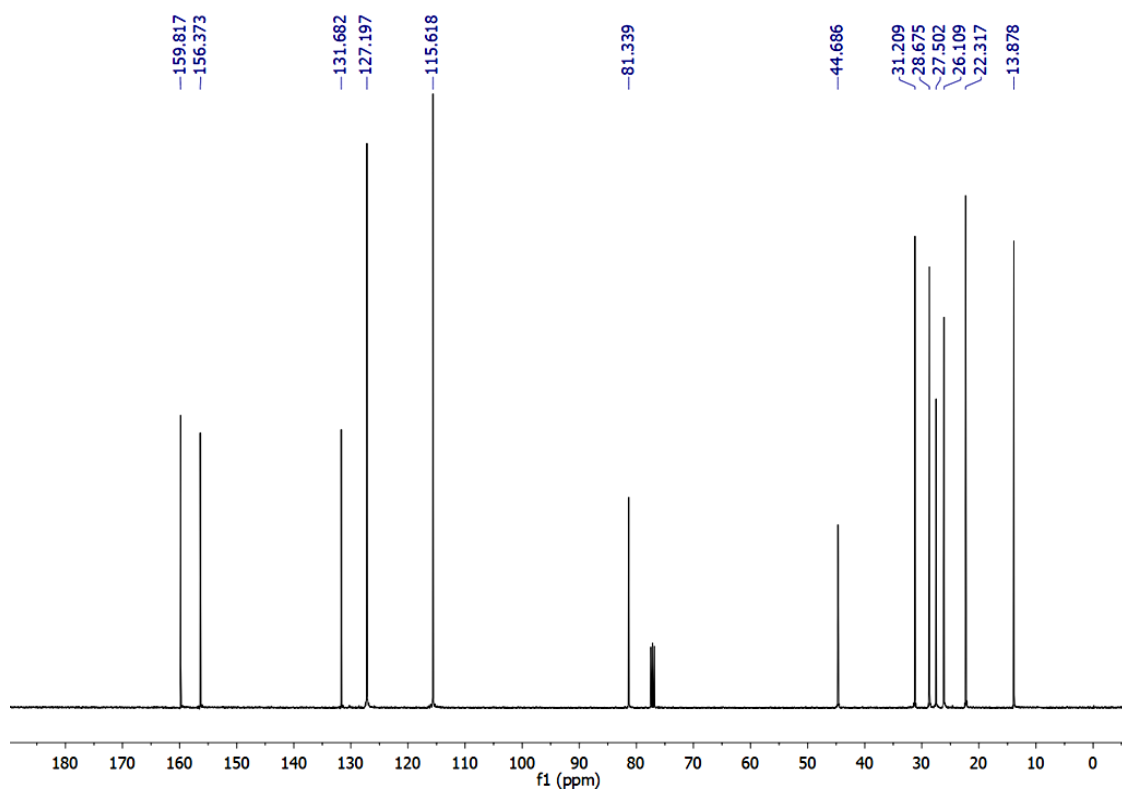


Espectro 36. Espectro de RMN de <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz) do composto **15a**.

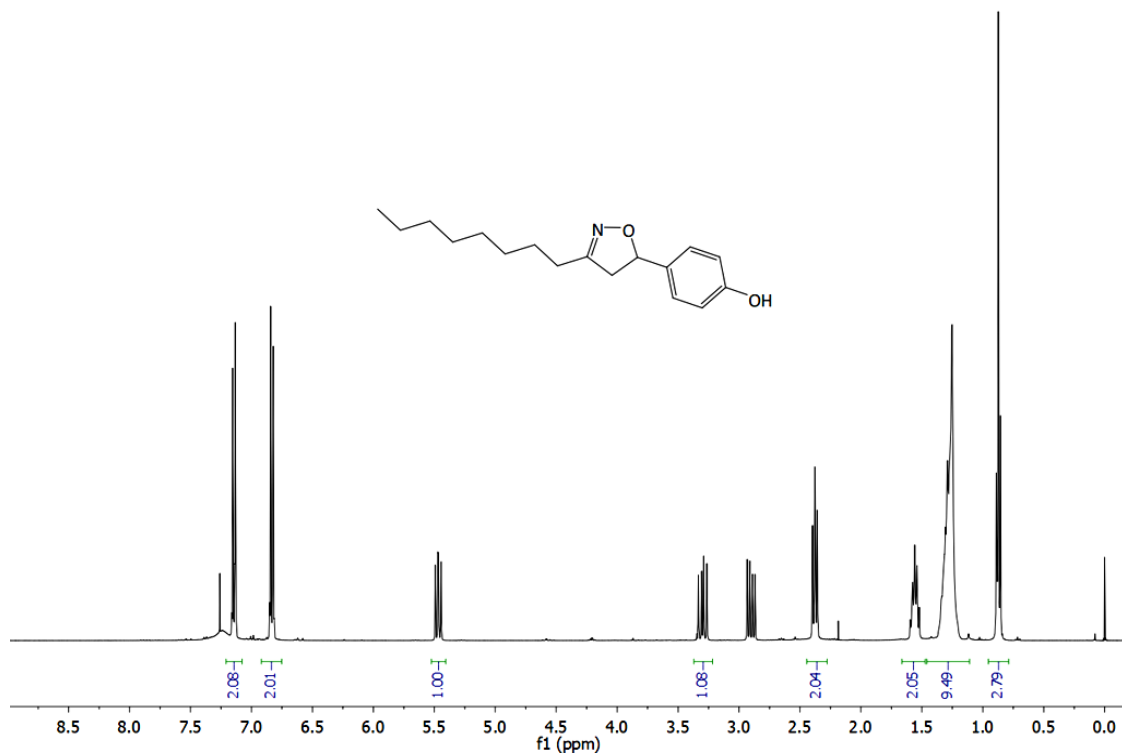
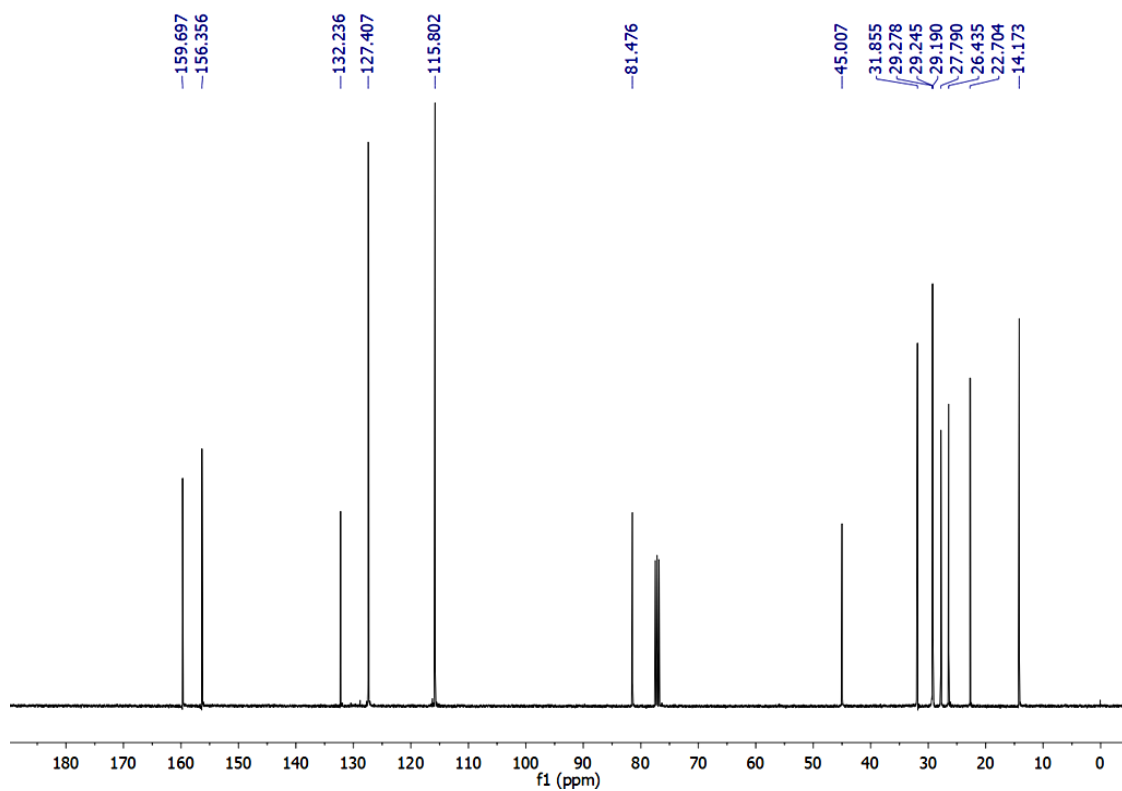
Espectro 37. Espectro de RMN de <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz) do composto **15b**.Espectro 38. Espectro de RMN de <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz) do composto **15b**.

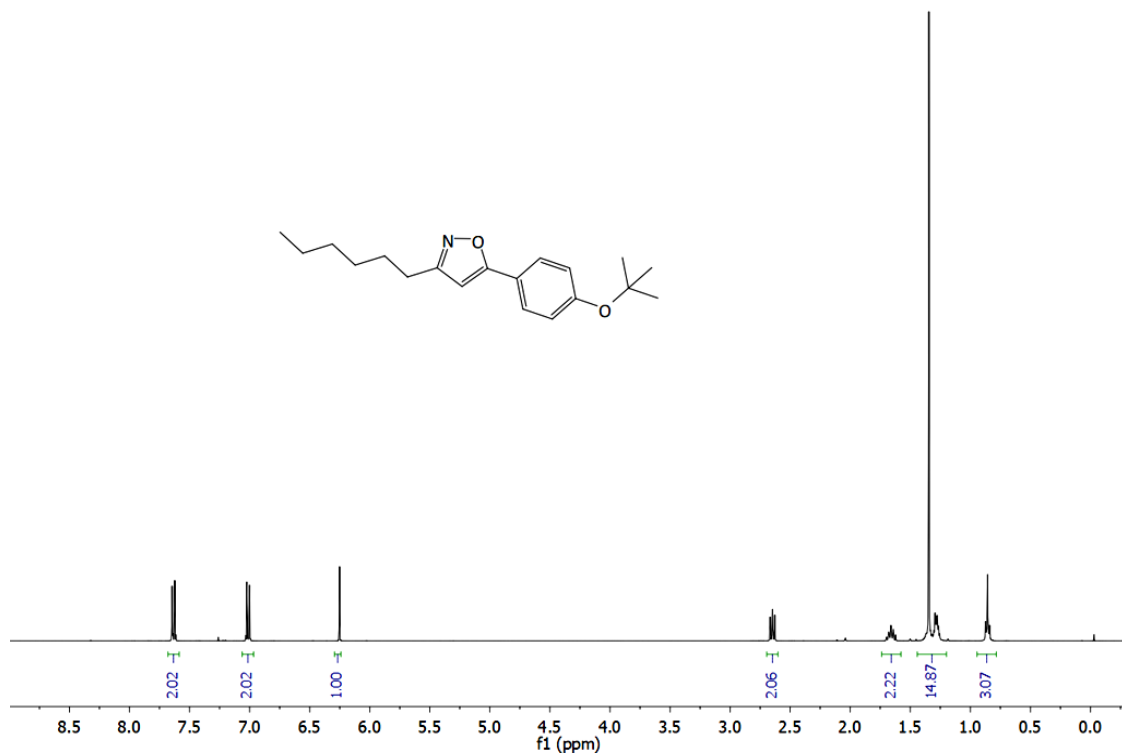
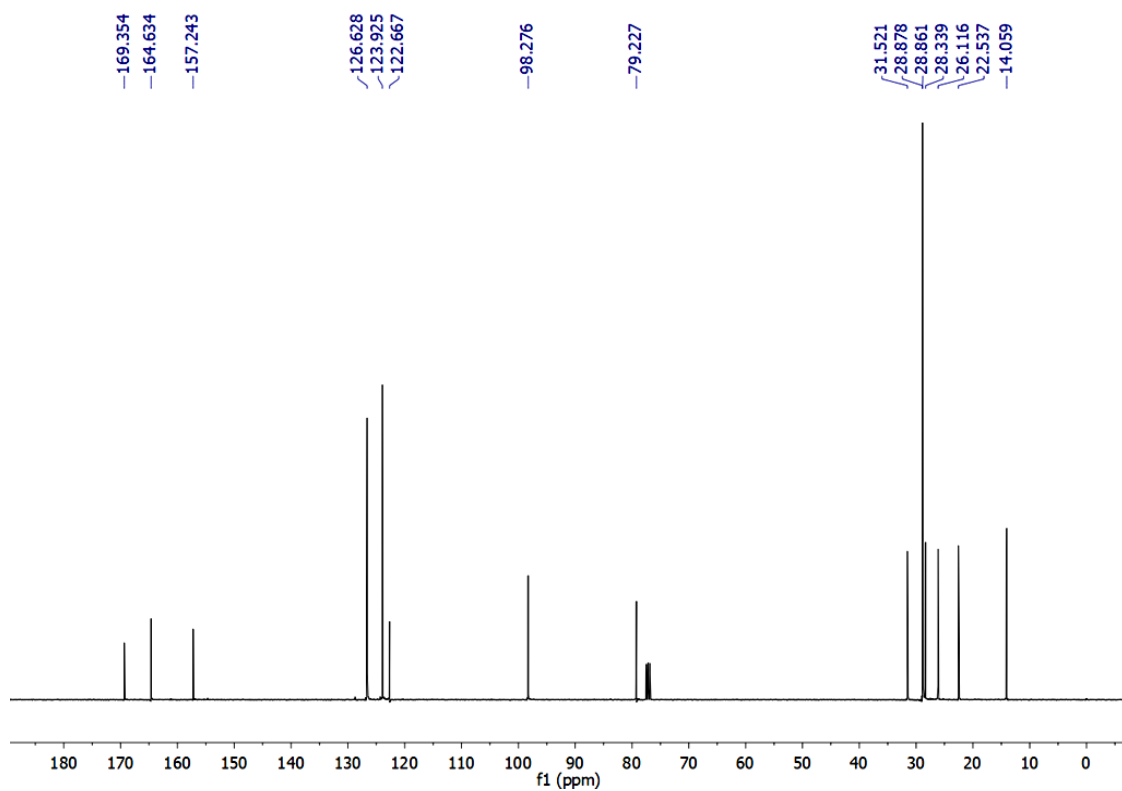


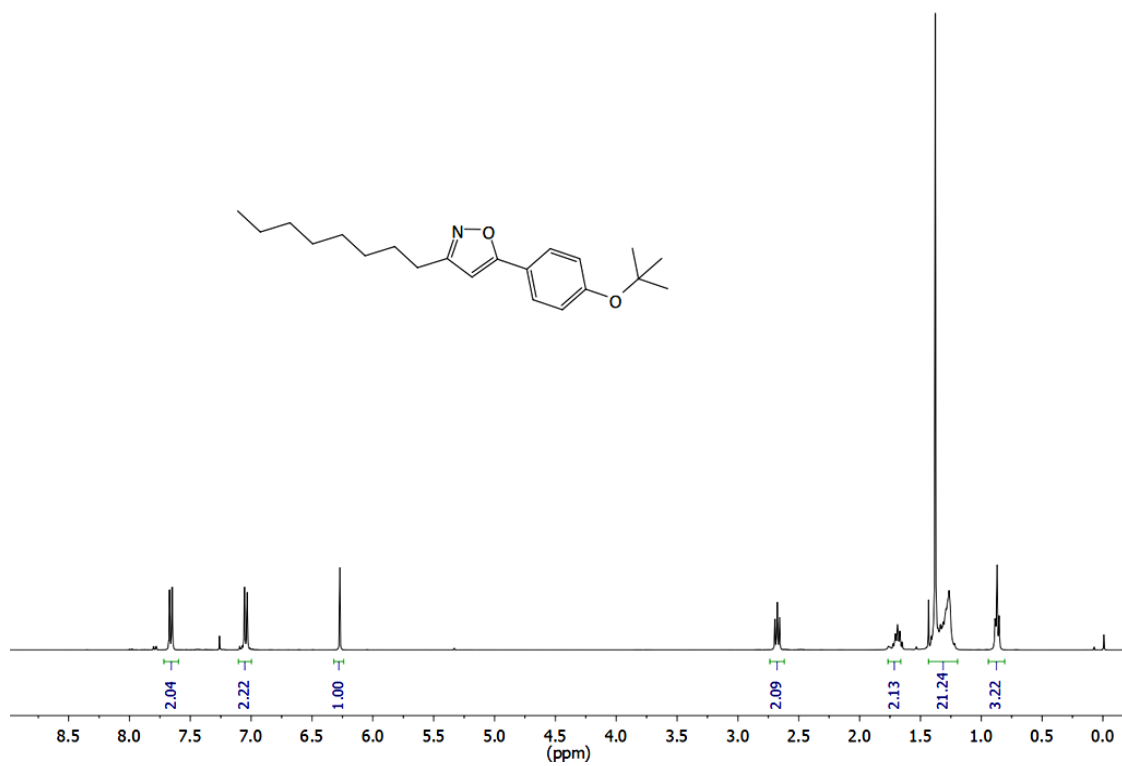
Espectro 39. Espectro de RMN de <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz) do composto **16a**.



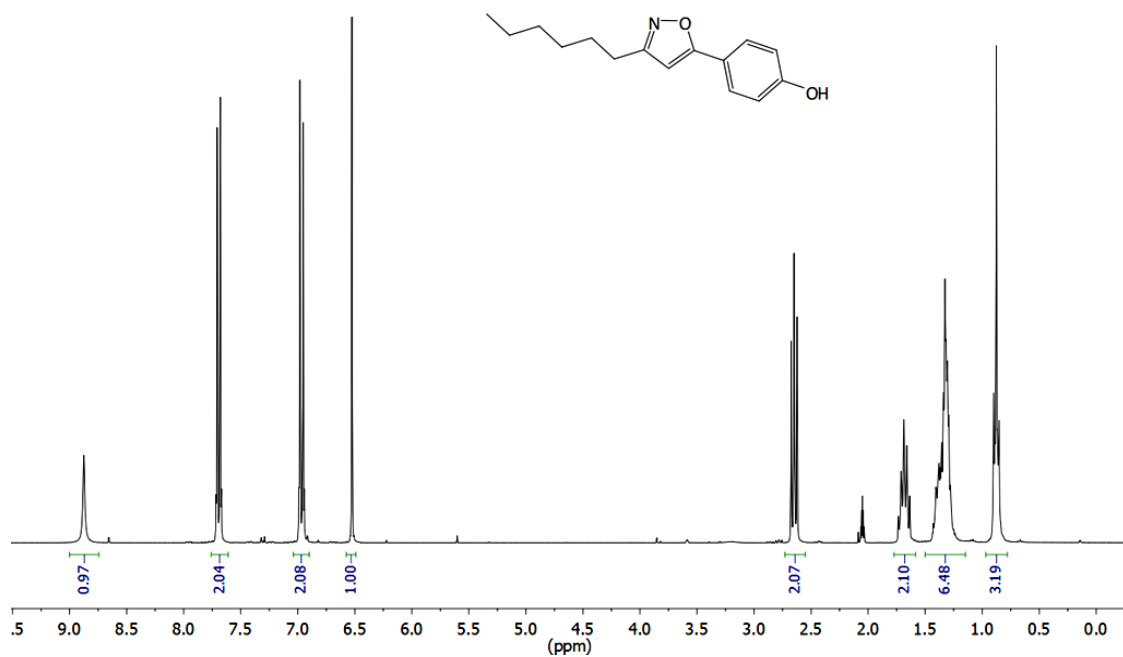
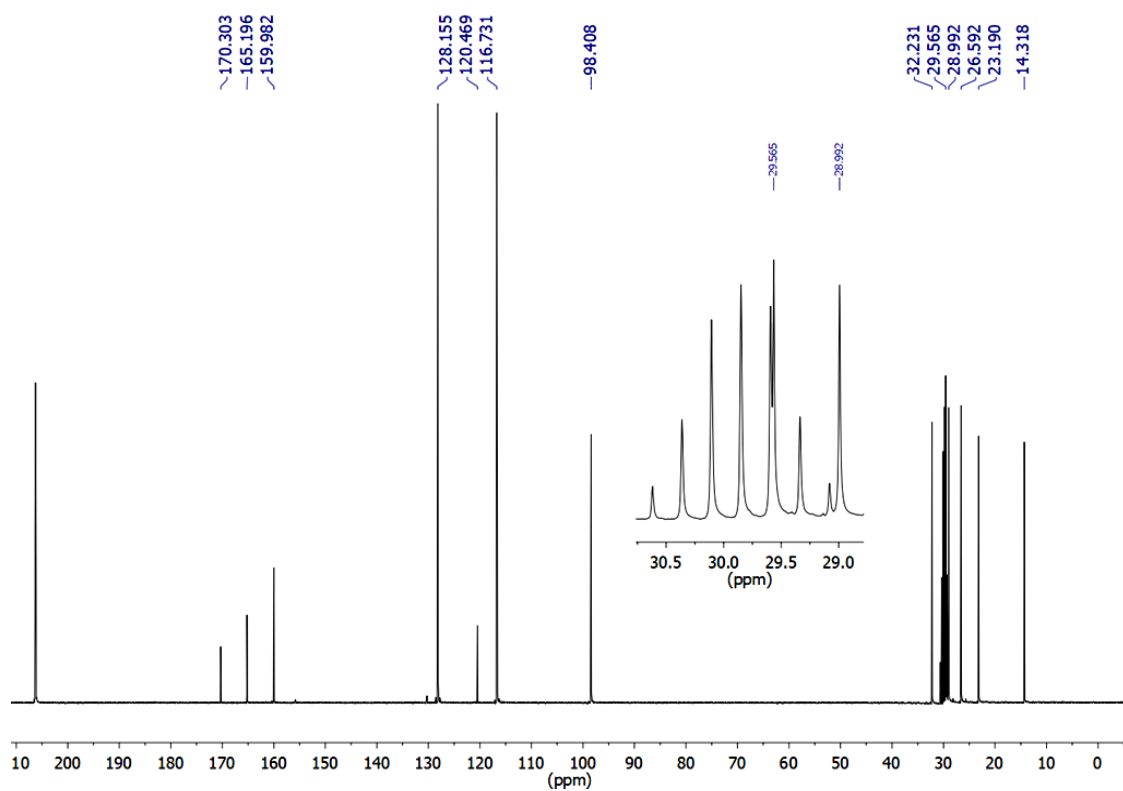
Espectro 40. Espectro de RMN de <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz) do composto **16a**.

Espectro 41. Espectro de RMN de <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz) do composto **16b**.Espectro 42. Espectro de RMN de <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz) do composto **16b**.

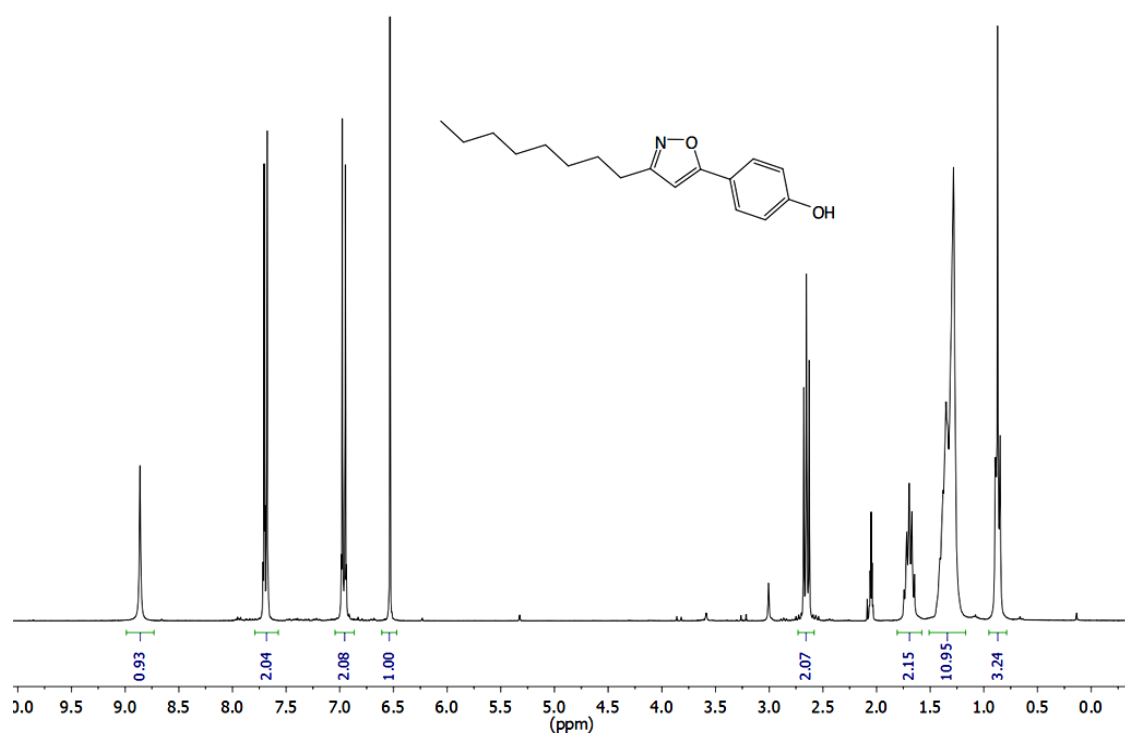
Espectro 43. Espectro de RMN de <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz) do composto **17a**.Espectro 44. Espectro de RMN de <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz) do composto **17a**.



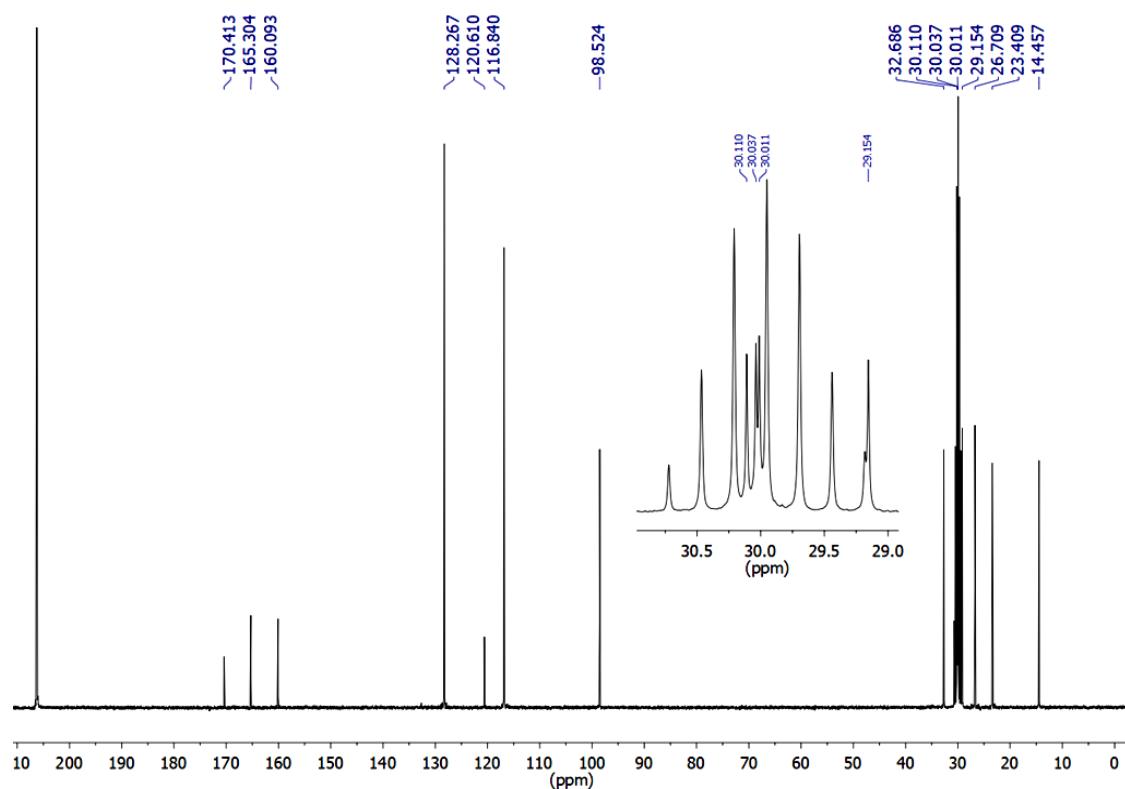
Espectro 45. Espectro de RMN de <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz) do composto **17b**.

Espectro 46. Espectro de RMN de <sup>1</sup>H (Acetona-d<sup>6</sup>, 300 MHz) do composto **18a**.Espectro 47. Espectro de RMN de <sup>13</sup>C (Acetona-d<sup>6</sup>, 75 MHz) do composto **18a**.

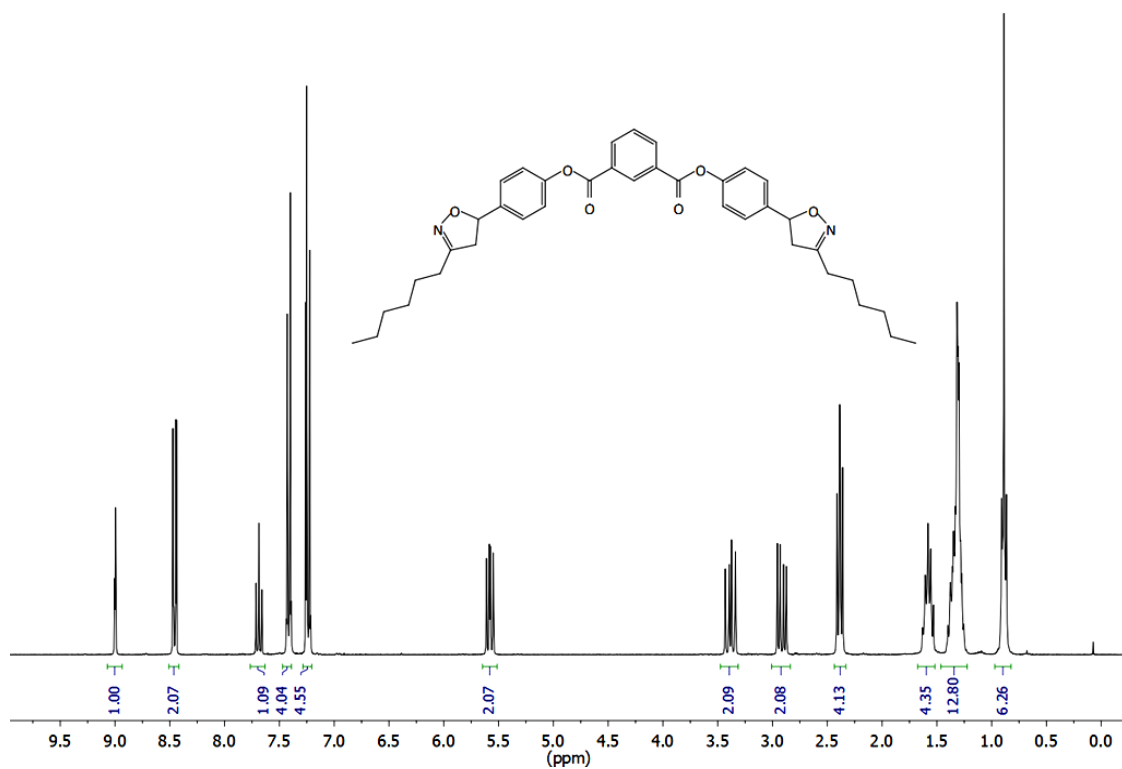




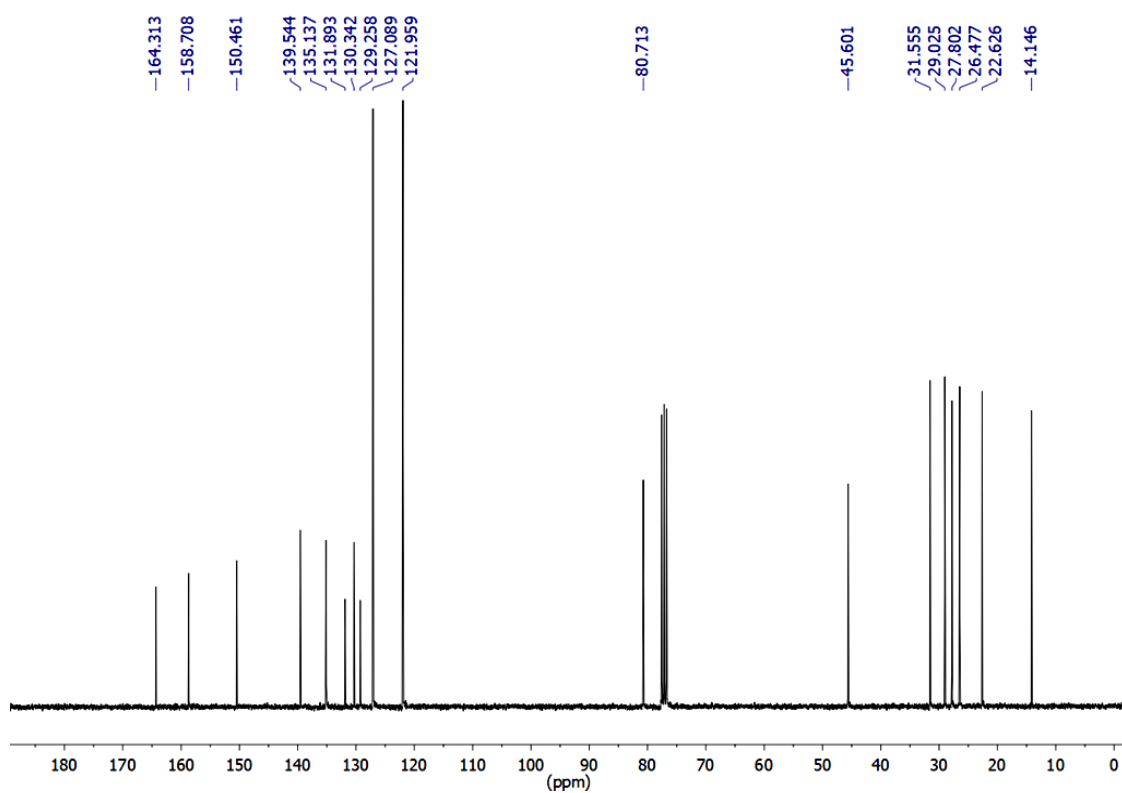
Espectro 48. Espectro de RMN de <sup>1</sup>H (Acetona-d<sub>6</sub>, 300 MHz) do composto **18b**.



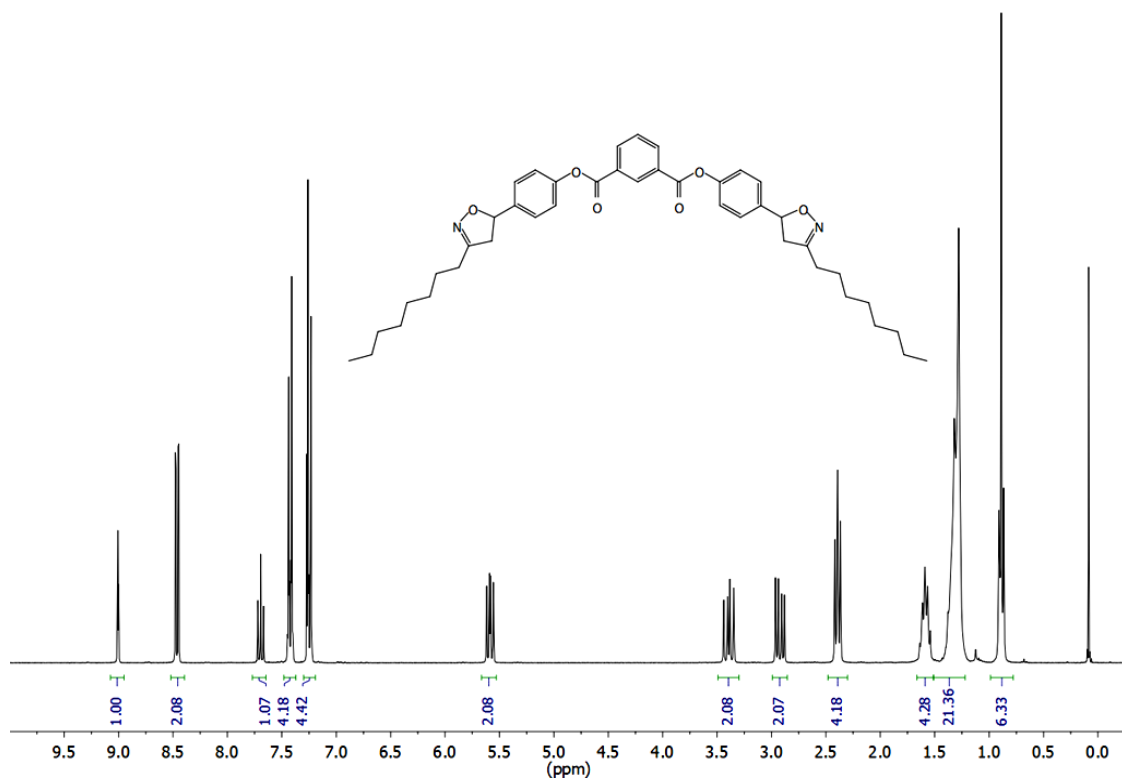
Espectro 49. Espectro de RMN de <sup>13</sup>C (Acetona-d<sub>6</sub>, 75 MHz) do composto **18b**.



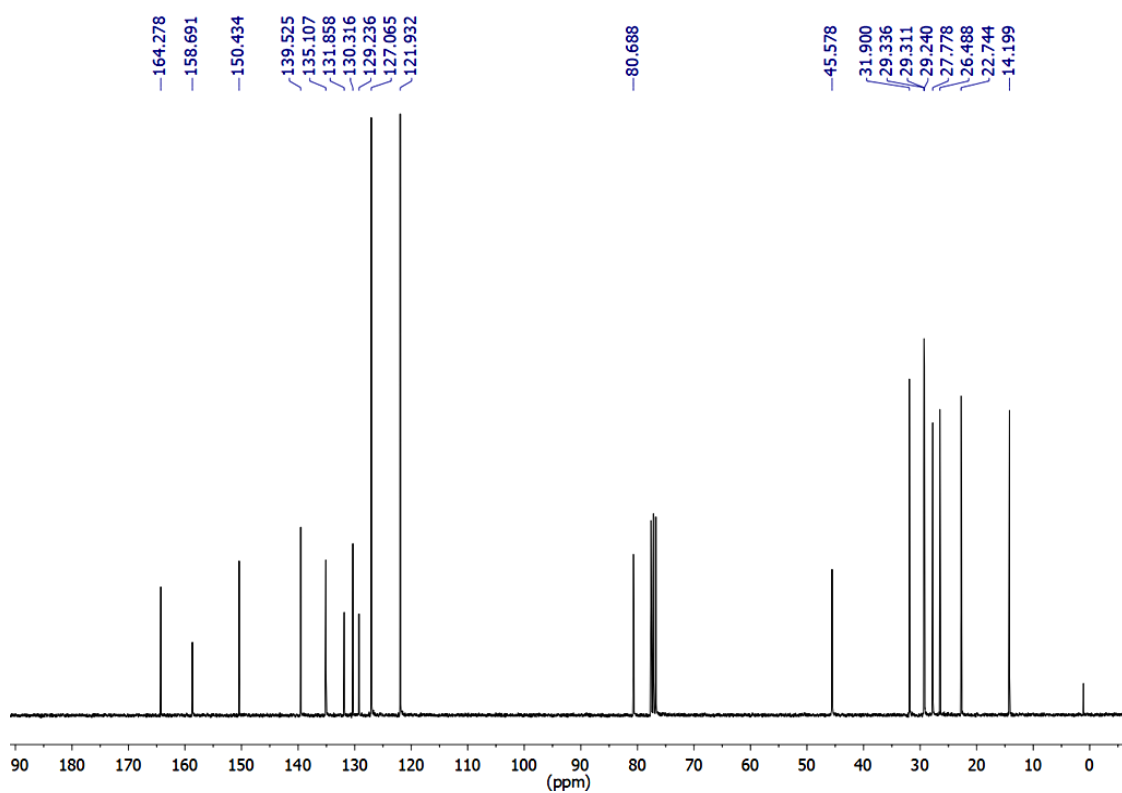
Espectro 50. Espectro de RMN de <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz) do composto **19a**.



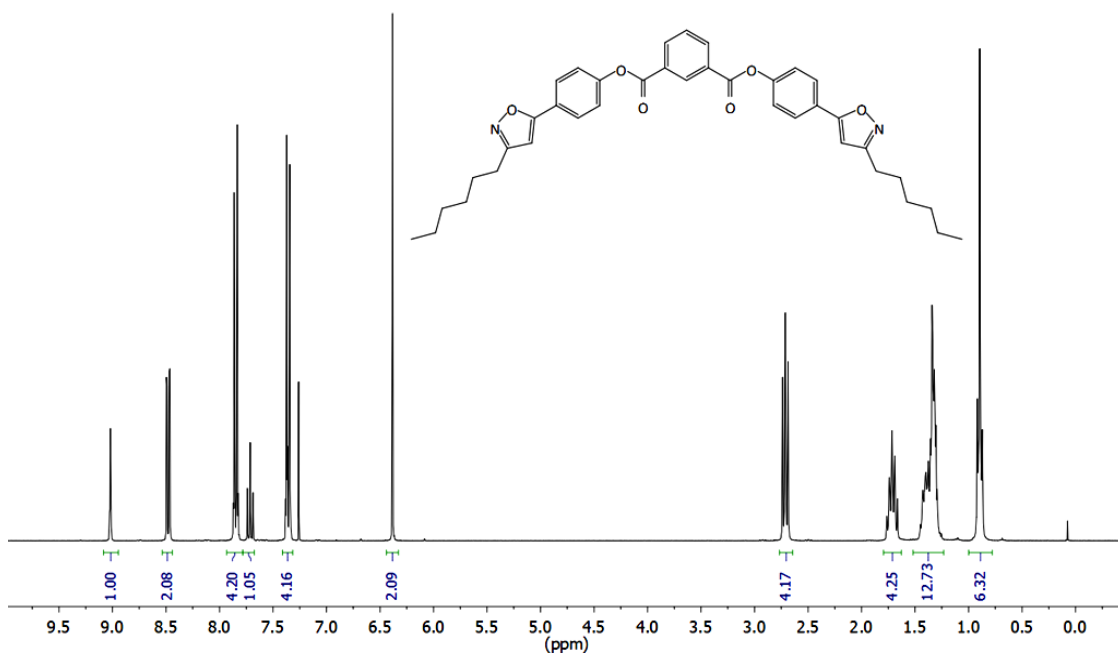
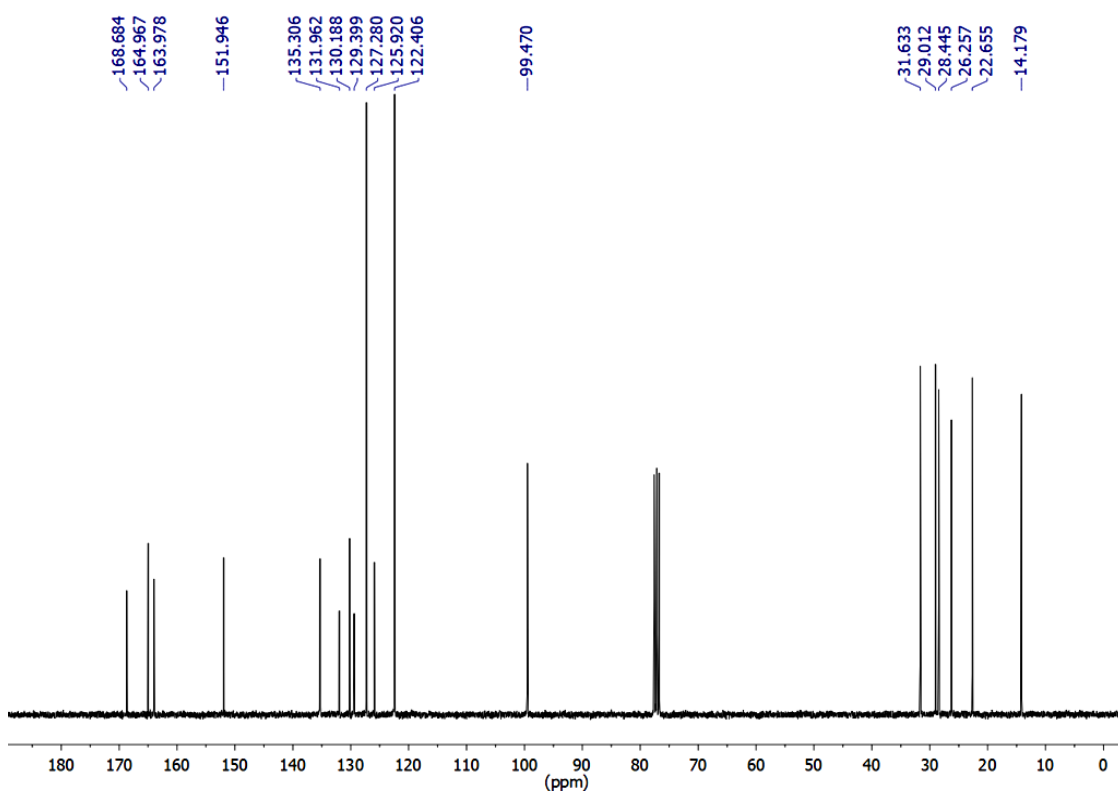
Espectro 51. Espectro de RMN de <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz) do composto **19a**.

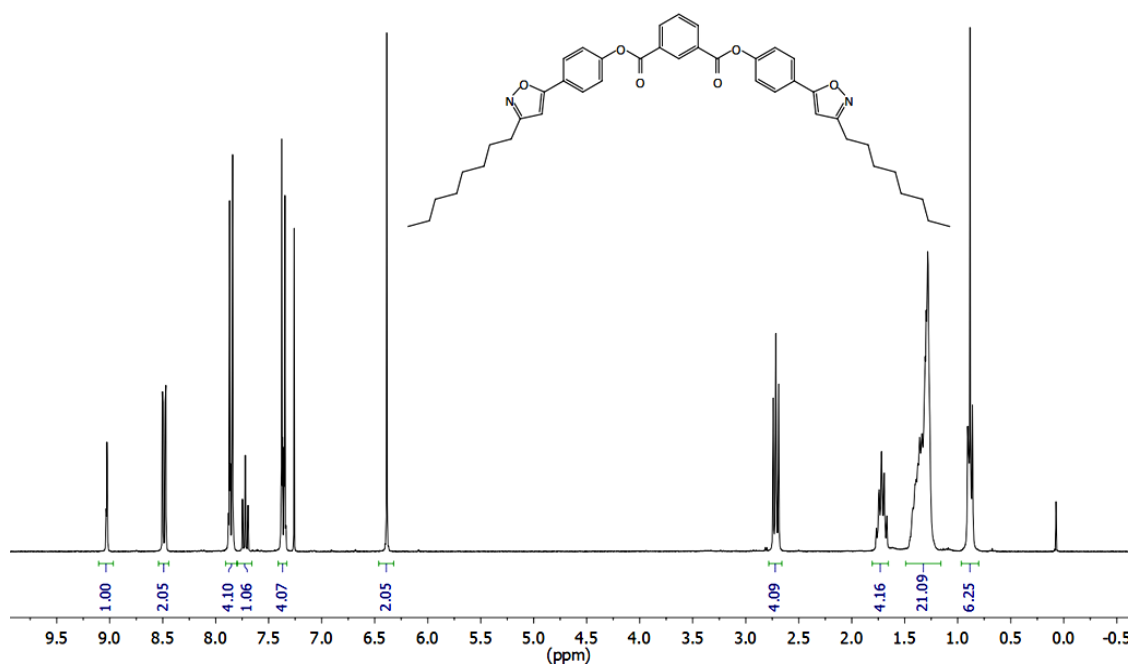


Espectro 52. Espectro de RMN de <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz) do composto **19b**.

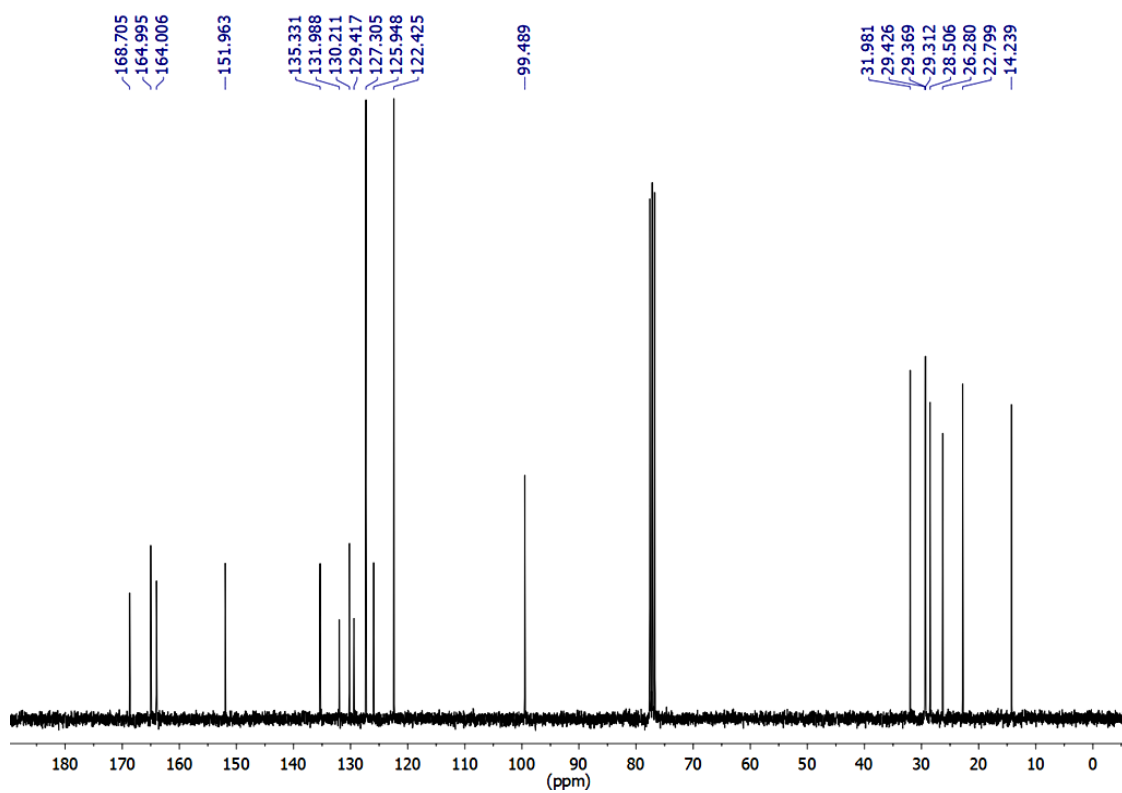


Espectro 53. Espectro de RMN de <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz) do composto **19b**.

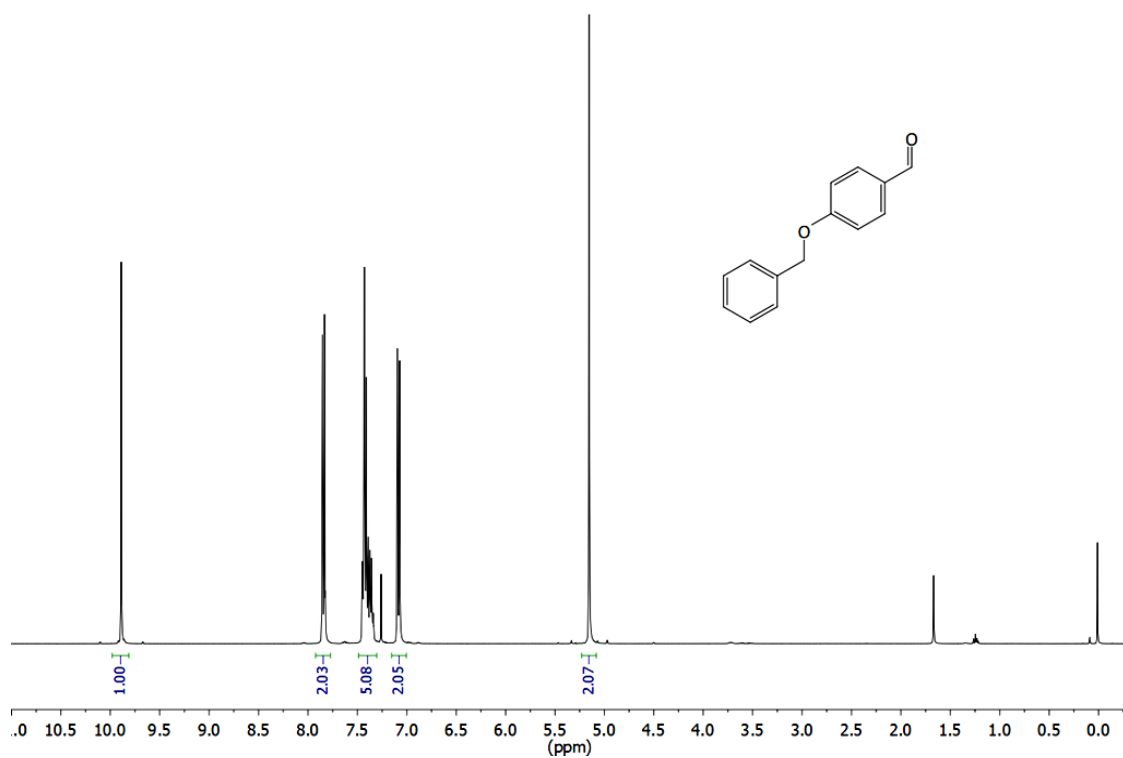
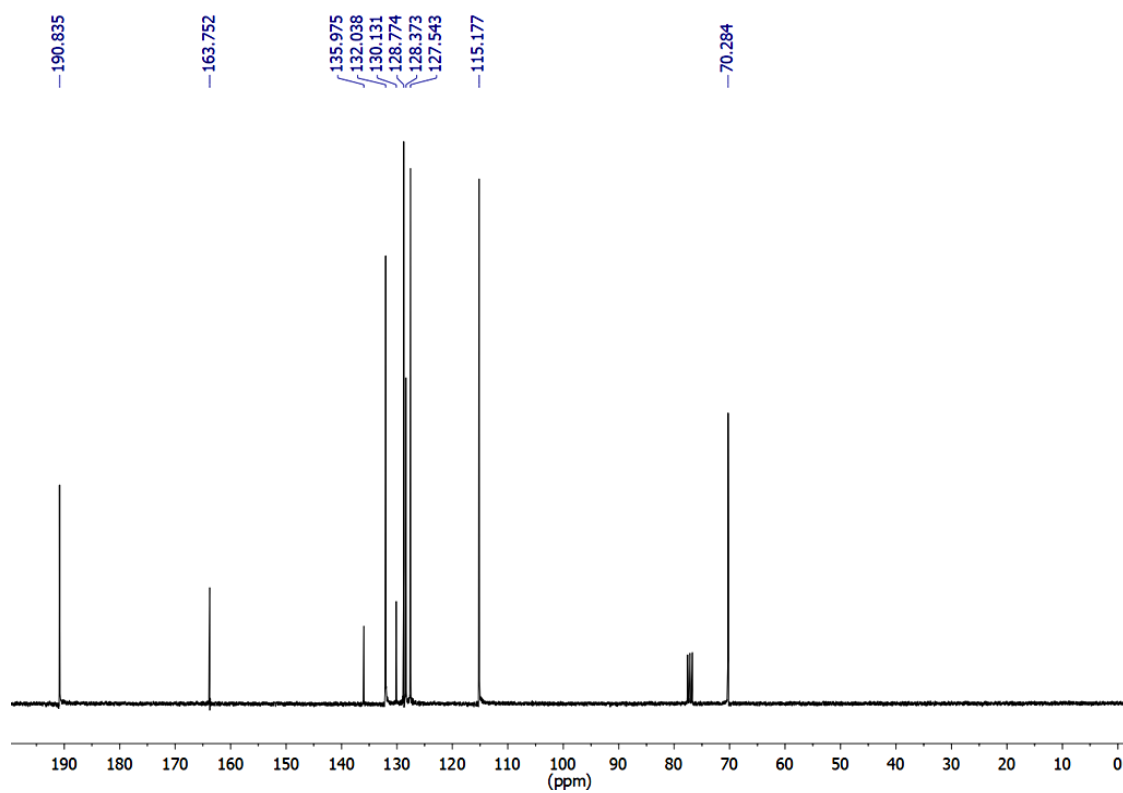
Espectro 54. Espectro de RMN de <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz) do composto **20a**.Espectro 55. Espectro de RMN de <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz) do composto **20a**.

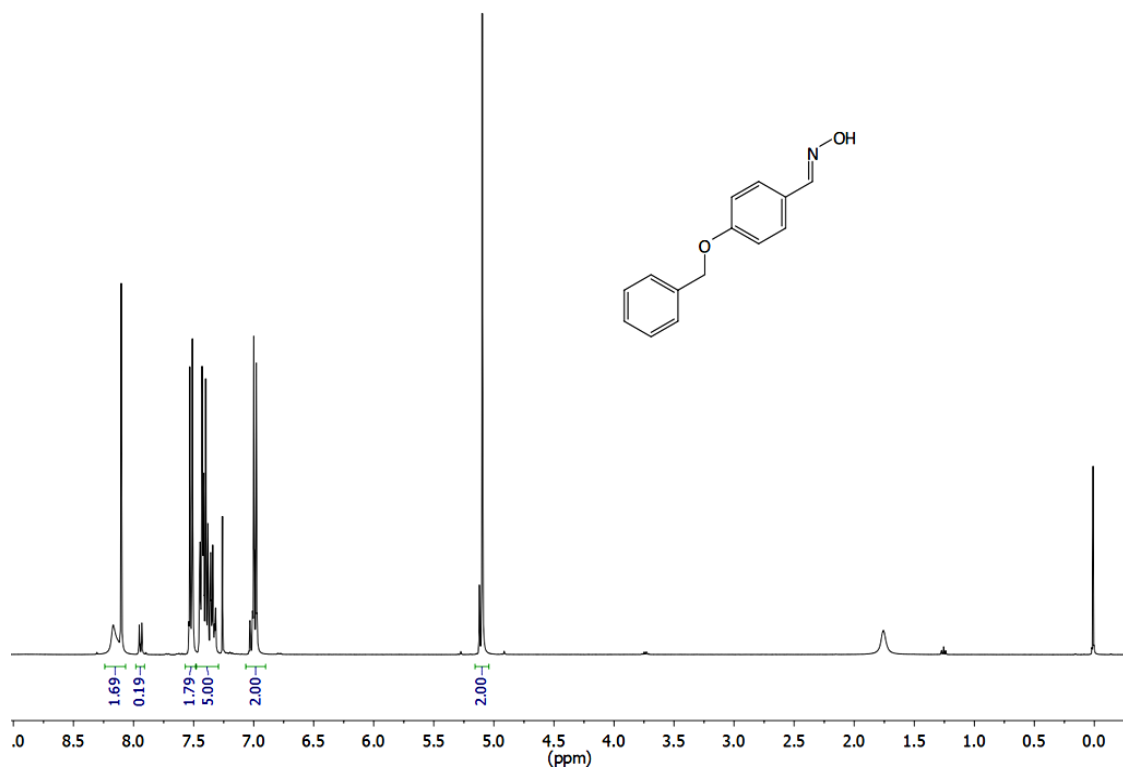
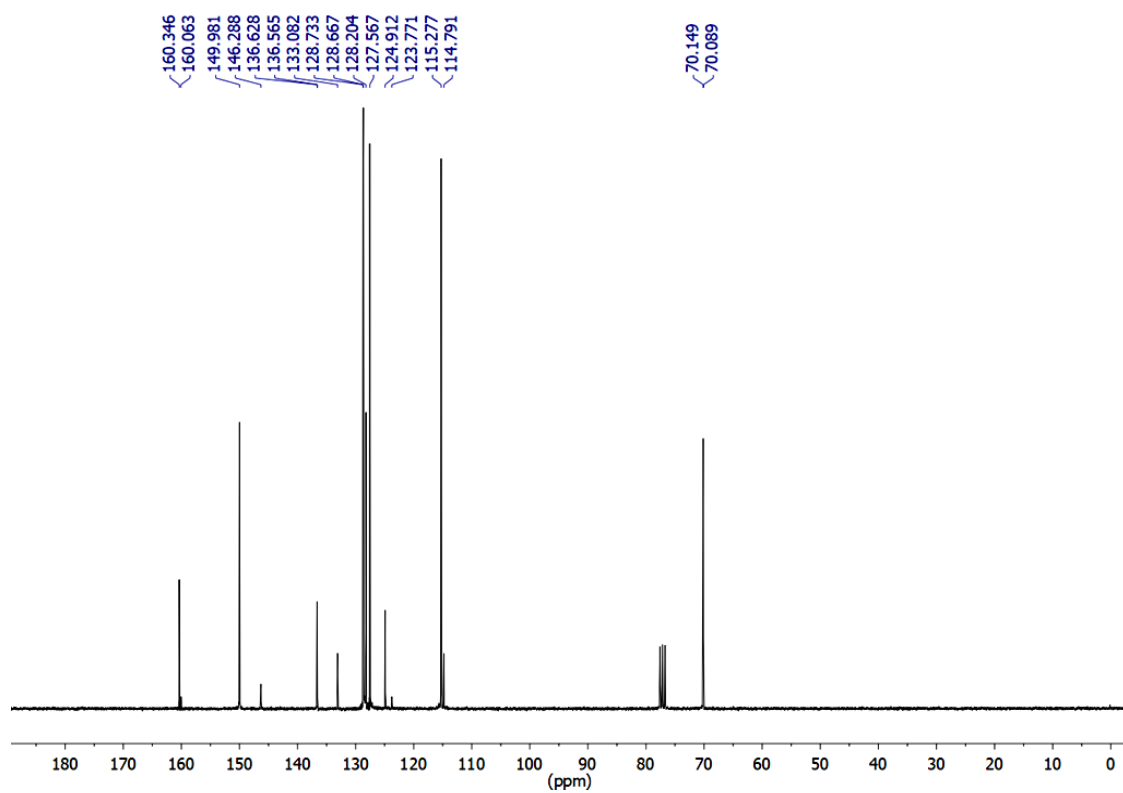


Espectro 56. Espectro de RMN de <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz) do composto **20b**.

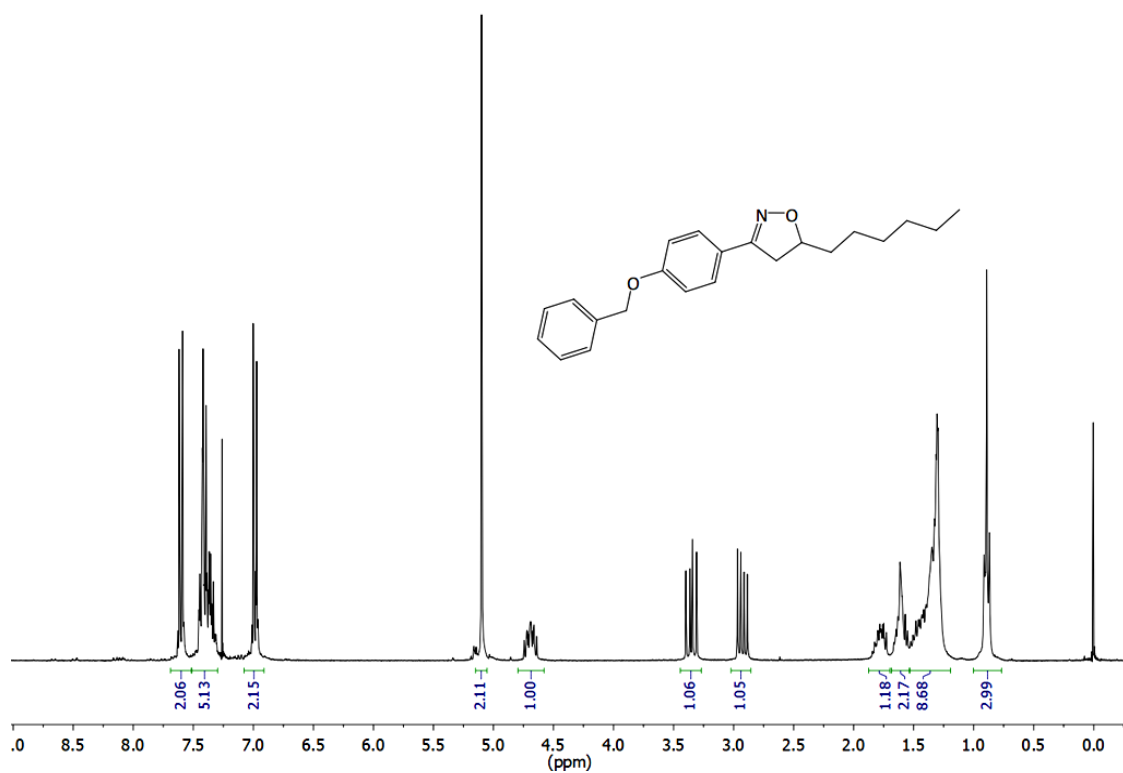


Espectro 57. Espectro de RMN de <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz) do composto **20b**.

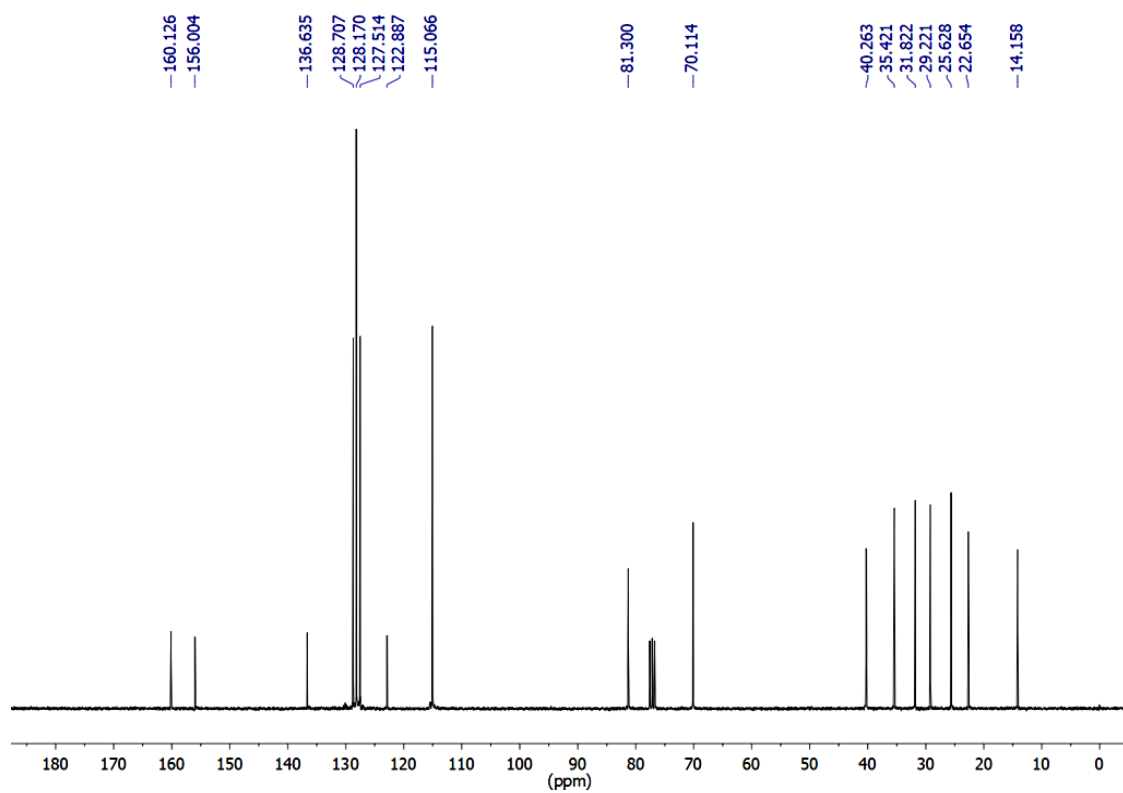
Espectro 58. Espectro de RMN de <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz) do composto **3e**.Espectro 59. Espectro de RMN de <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz) do composto **3e**.

Espectro 60. Espectro de RMN de <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz) do composto **4e**.Espectro 61. Espectro de RMN de <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz) do composto **4e**.

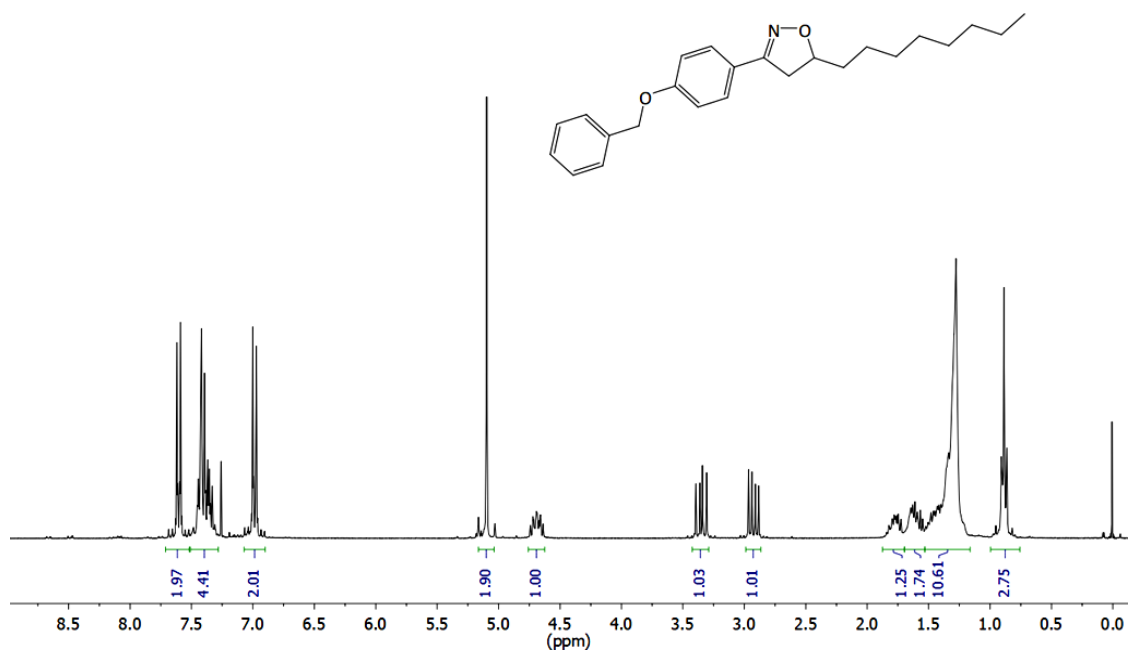




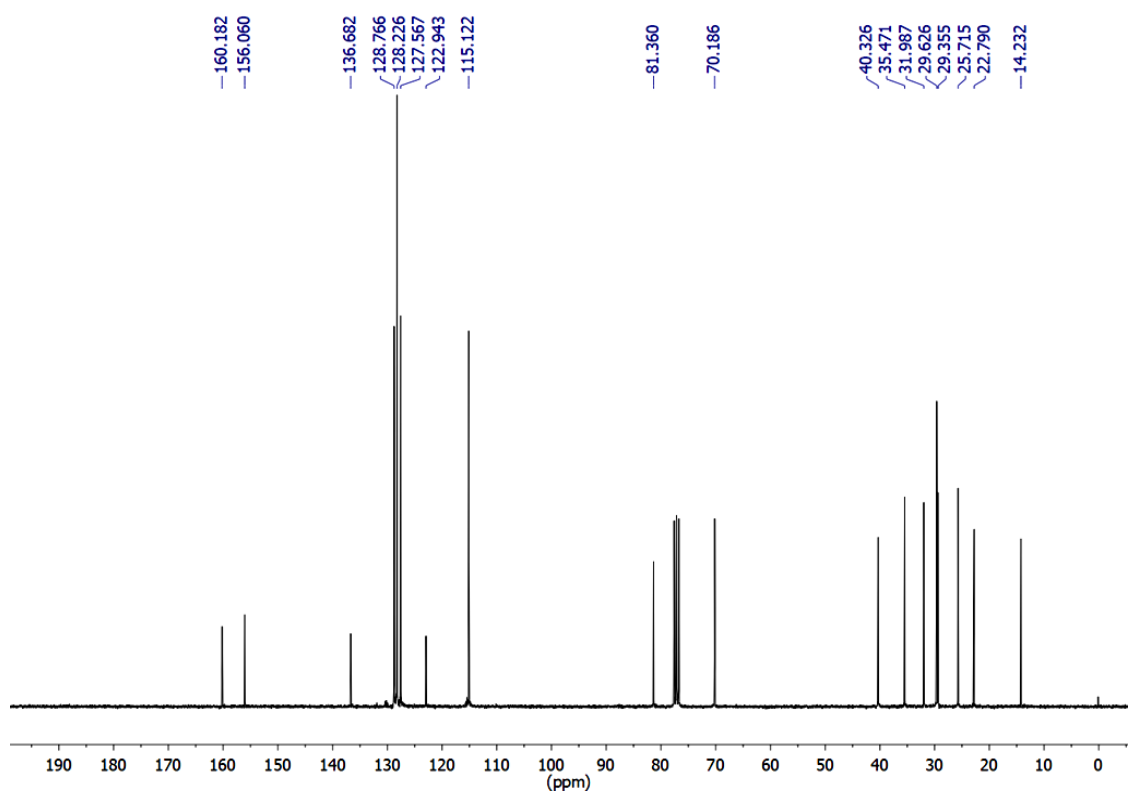
Espectro 62. Espectro de RMN de <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz) do composto **22a**.



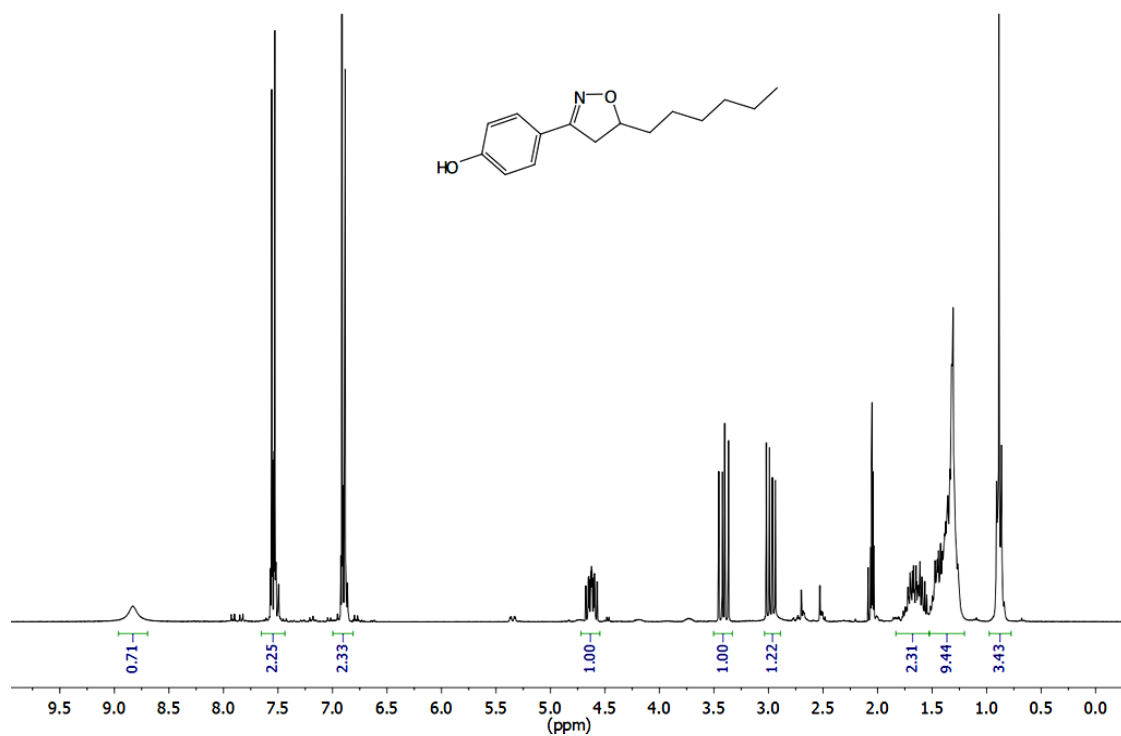
Espectro 63. Espectro de RMN de <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz) do composto **22a**.



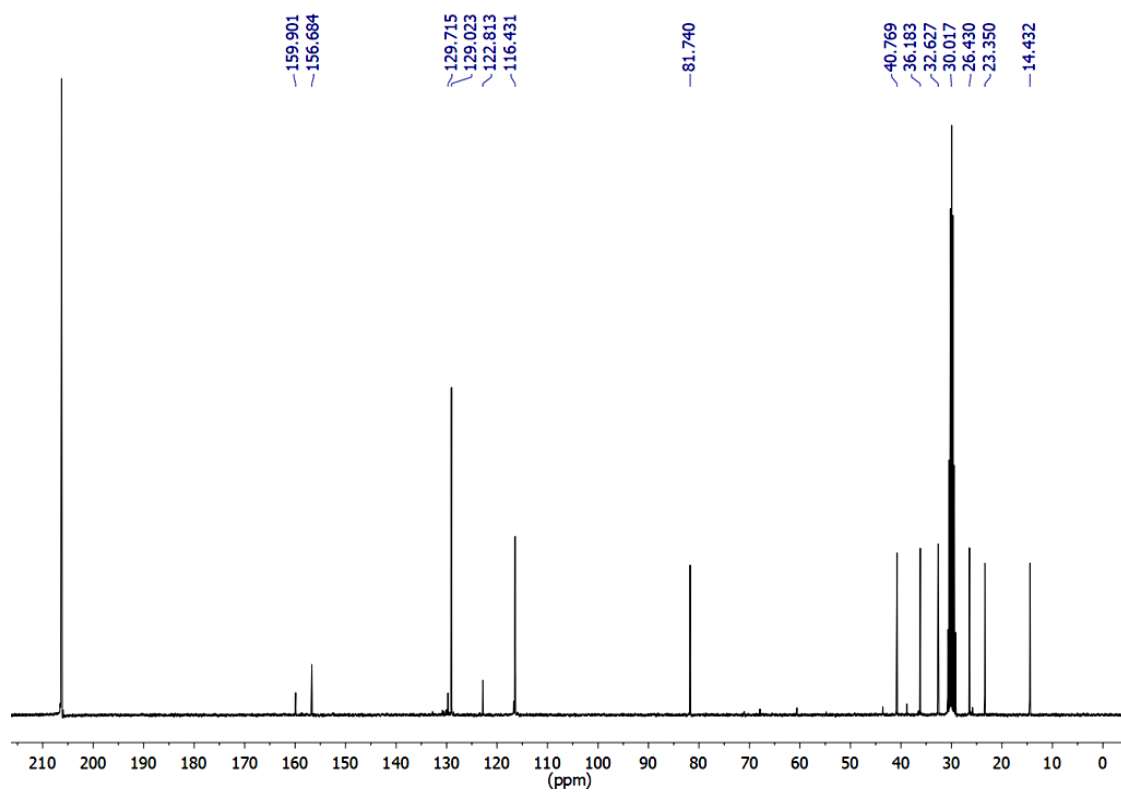
Espectro 64. Espectro de RMN de <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz) do composto **22b**.



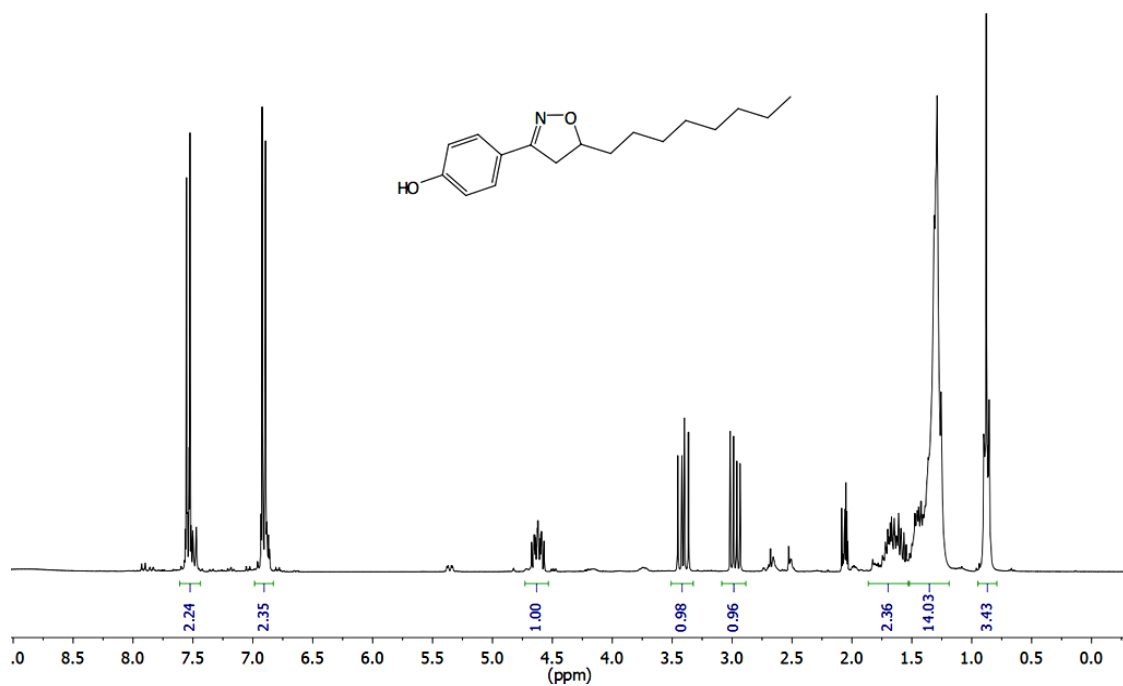
Espectro 65. Espectro de RMN de <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz) do composto **22b**.



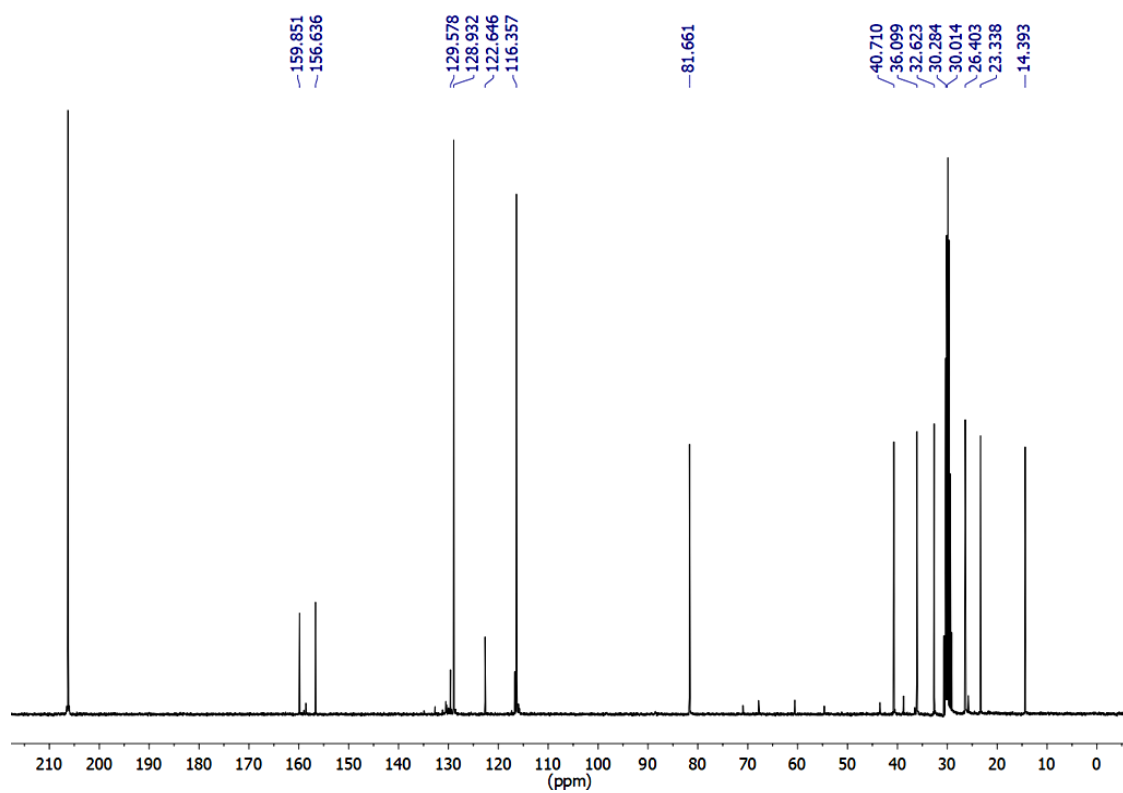
Espectro 66. Espectro de RMN de <sup>1</sup>H (Acetona-d<sub>6</sub>, 300 MHz) do composto **23a**.



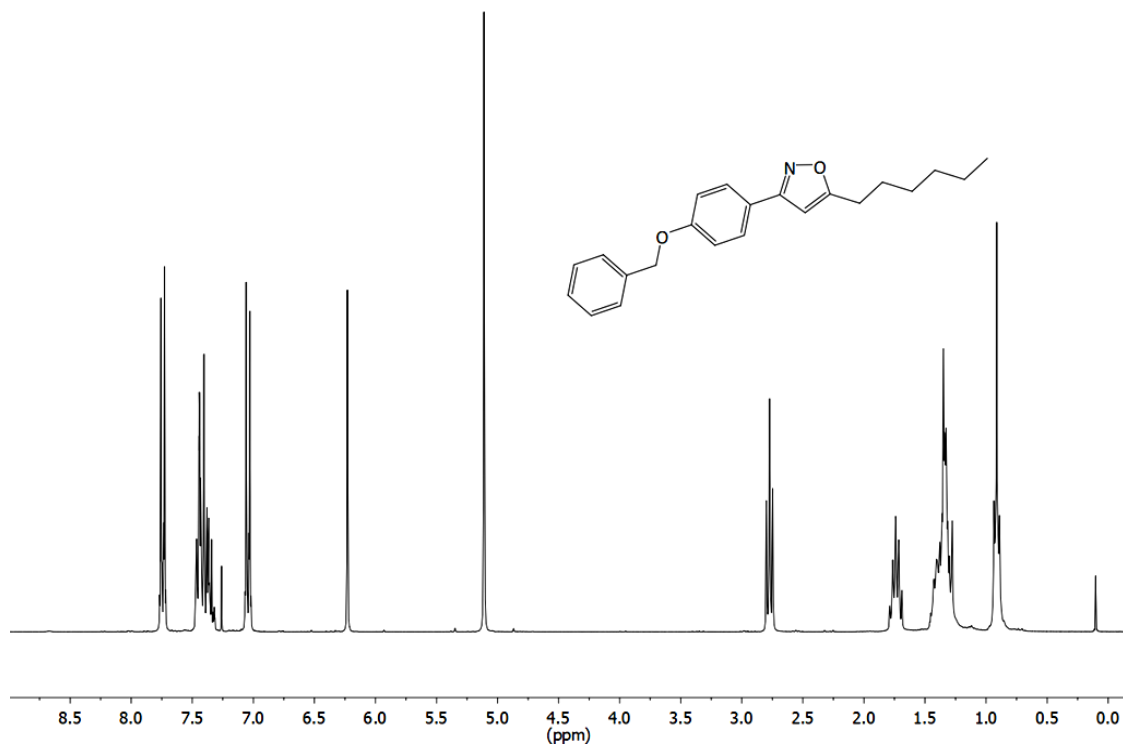
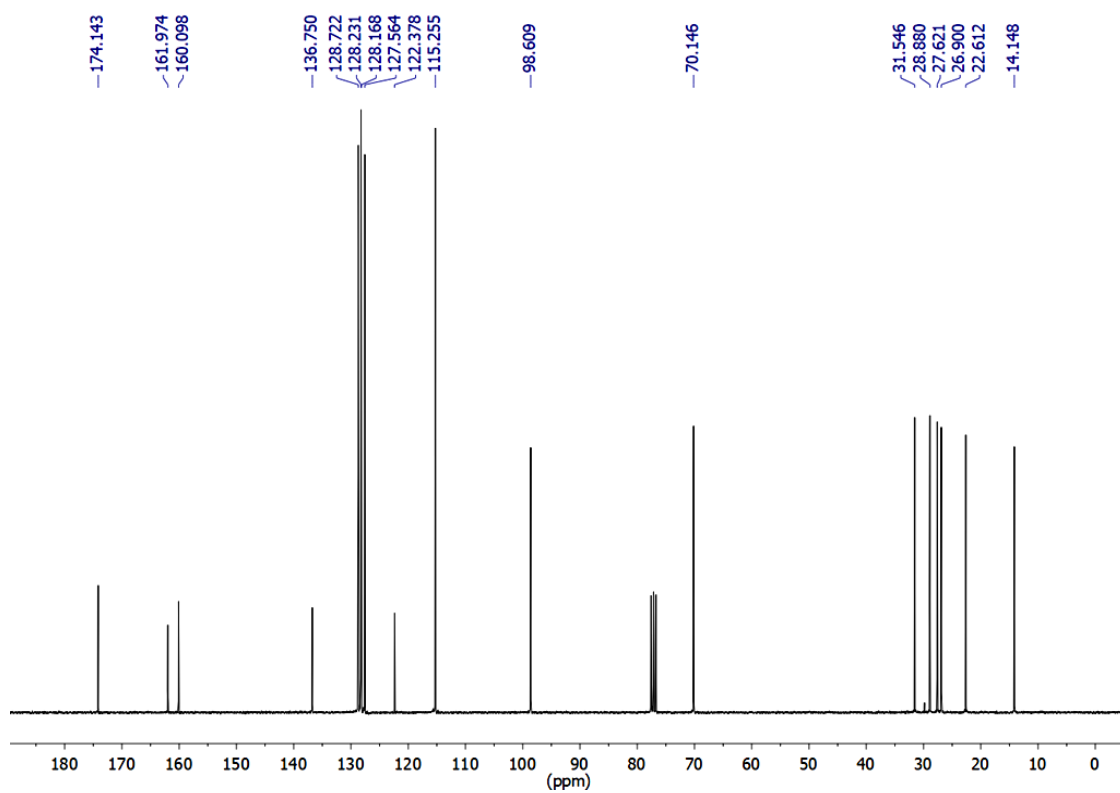
Espectro 67. Espectro de RMN de <sup>13</sup>C (Acetona-d<sub>6</sub>, 75 MHz) do composto **23a**.

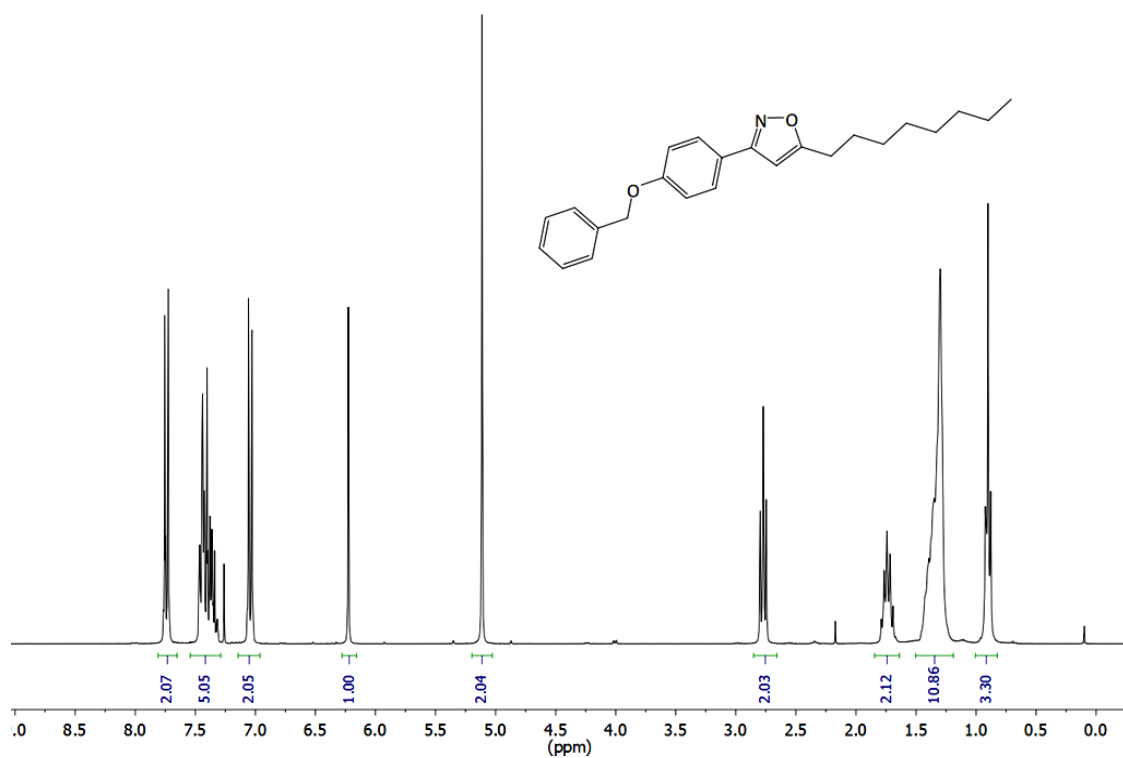
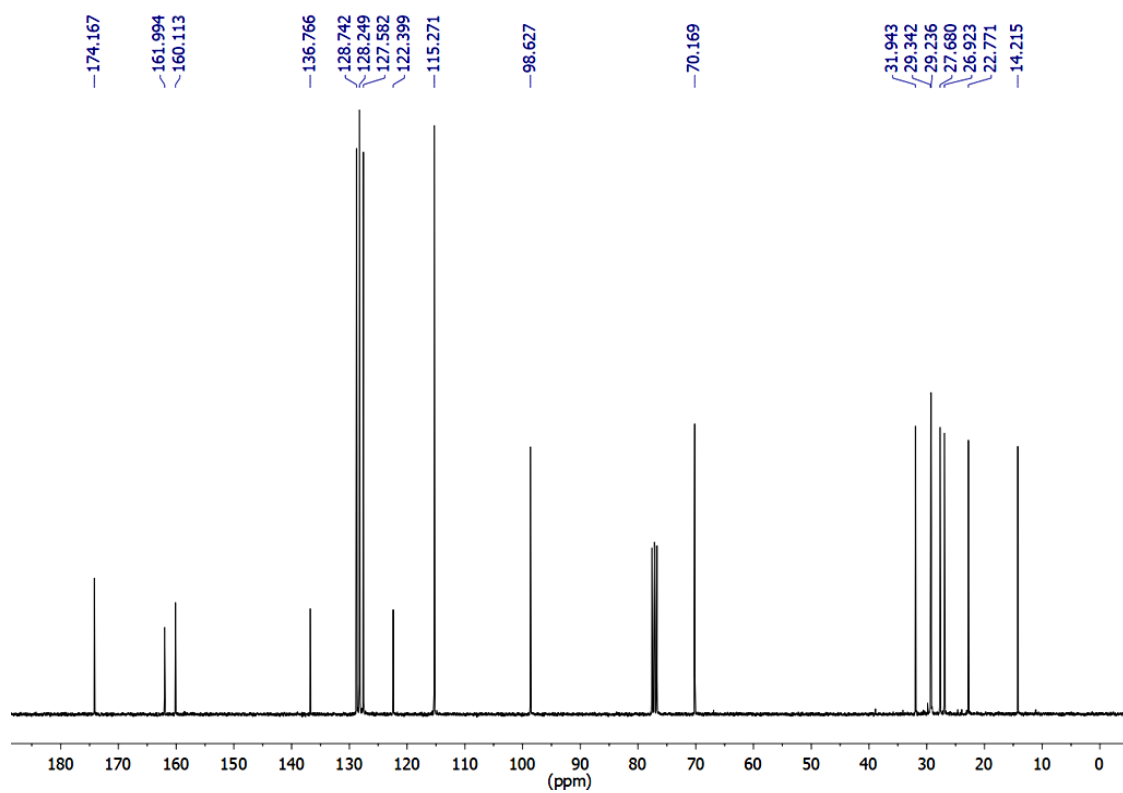


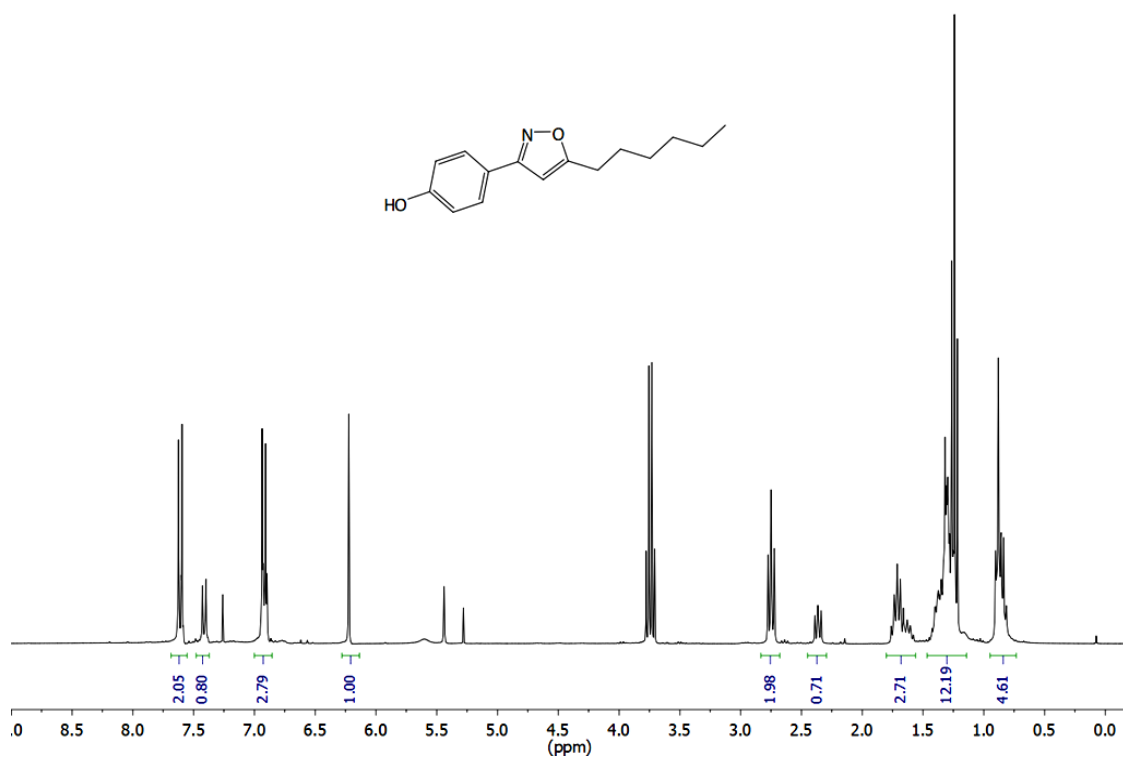
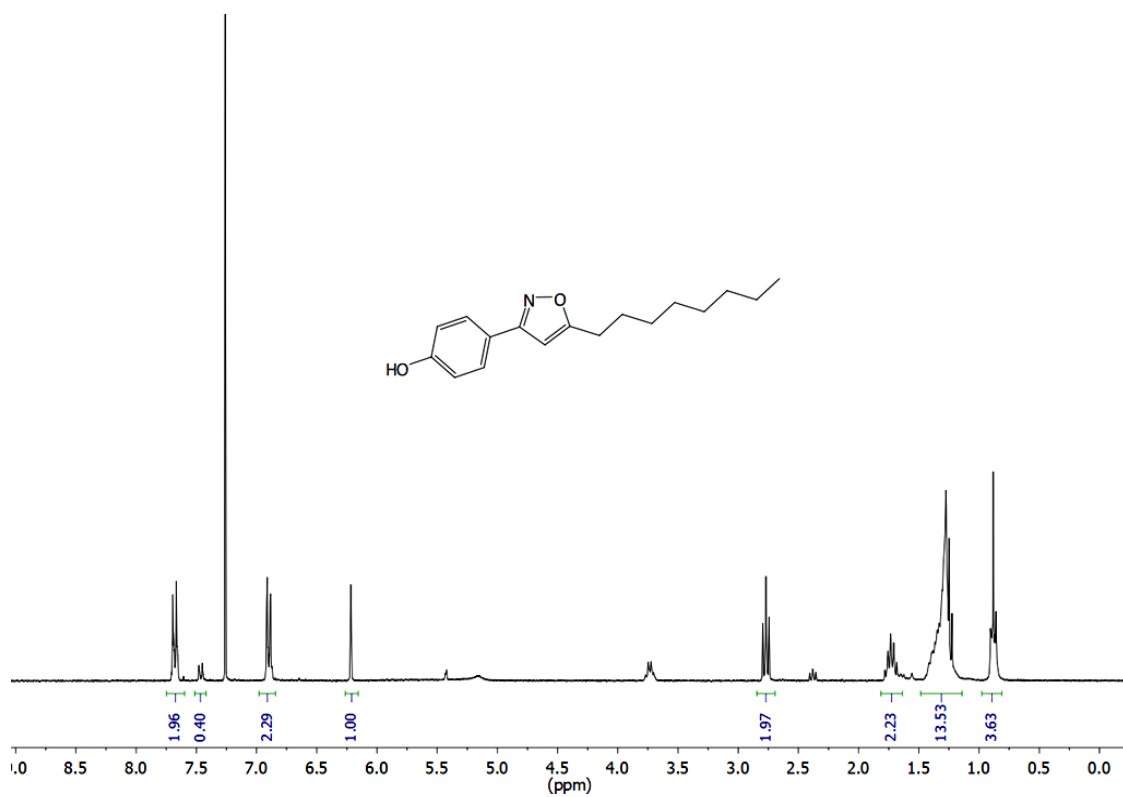
Espectro 68. Espectro de RMN de <sup>1</sup>H (Acetona-d<sup>6</sup>, 300 MHz) do composto **23b**.

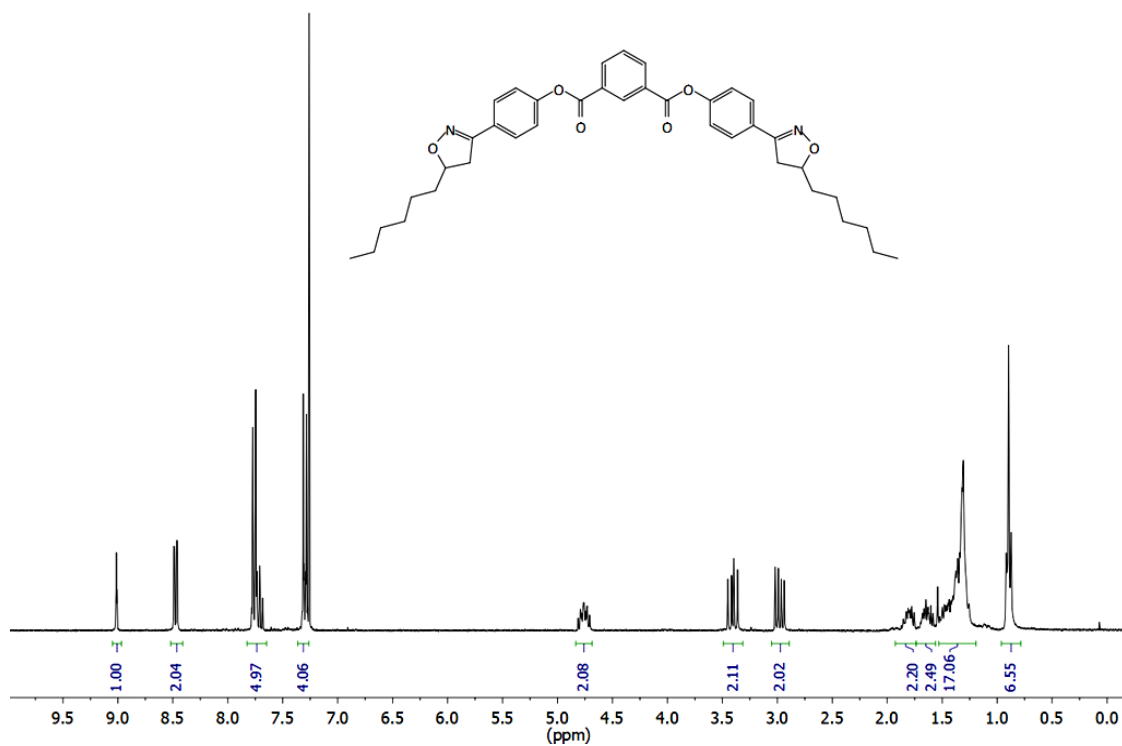


Espectro 69. Espectro de RMN de <sup>13</sup>C (Acetona-d<sup>6</sup>, 75 MHz) do composto **23b**.

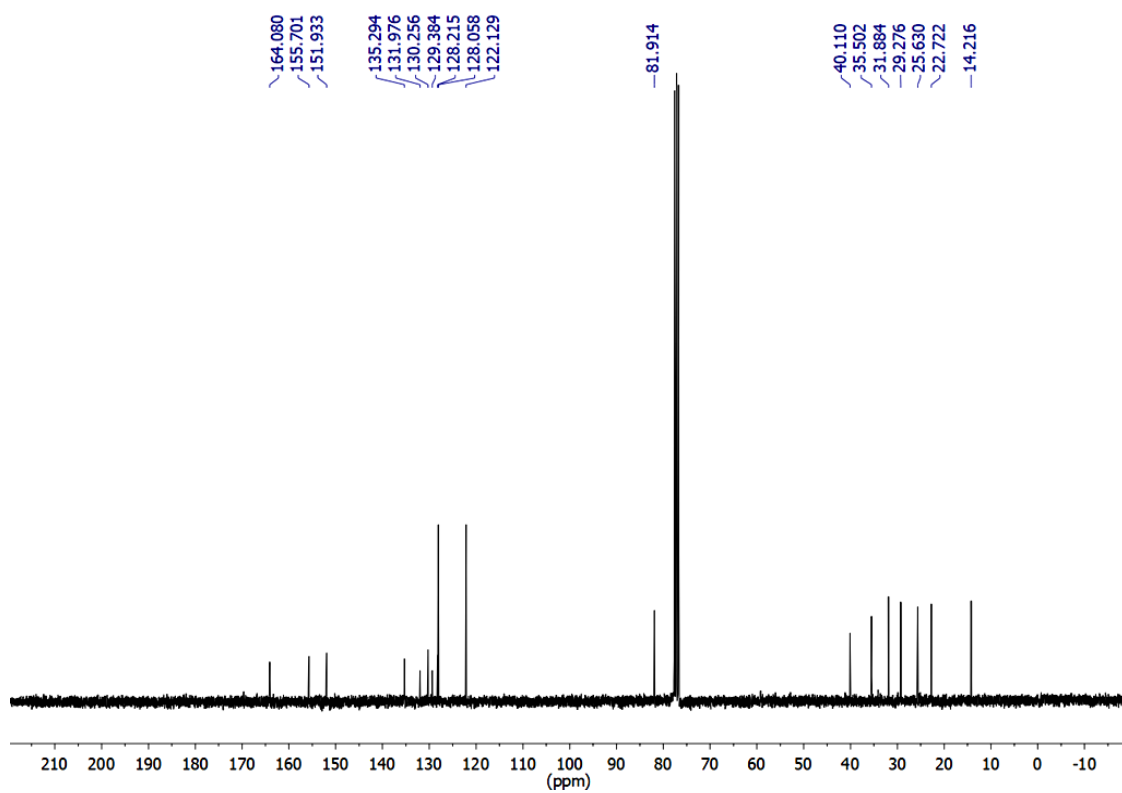
Espectro 70. Espectro de RMN de <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz) do composto **24a**.Espectro 71. Espectro de RMN de <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz) do composto **24a**.

Espectro 72. Espectro de RMN de <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz) do composto **24b**.Espectro 73. Espectro de RMN de <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz) do composto **24b**.

Espectro 74. Espectro de RMN de <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz) do composto **25a**.Espectro 75. Espectro de RMN de <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz) do composto **25b**.

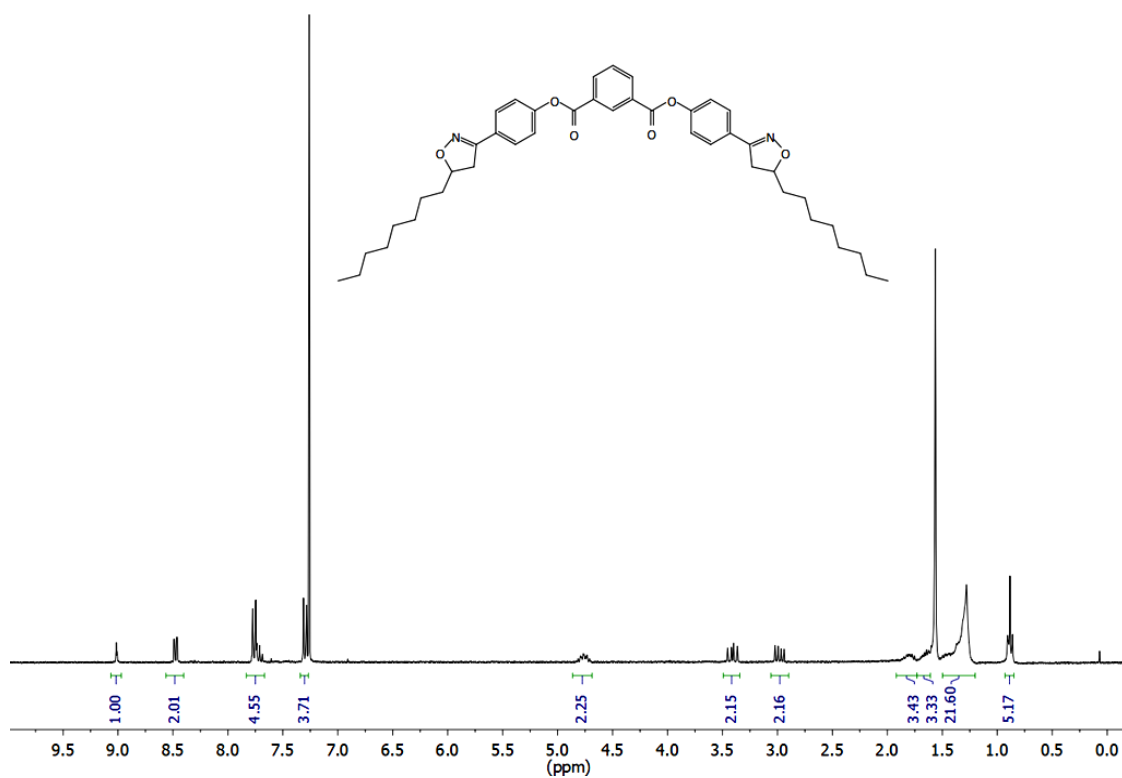


Espectro 76. Espectro de RMN de <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz) do composto **26a**.

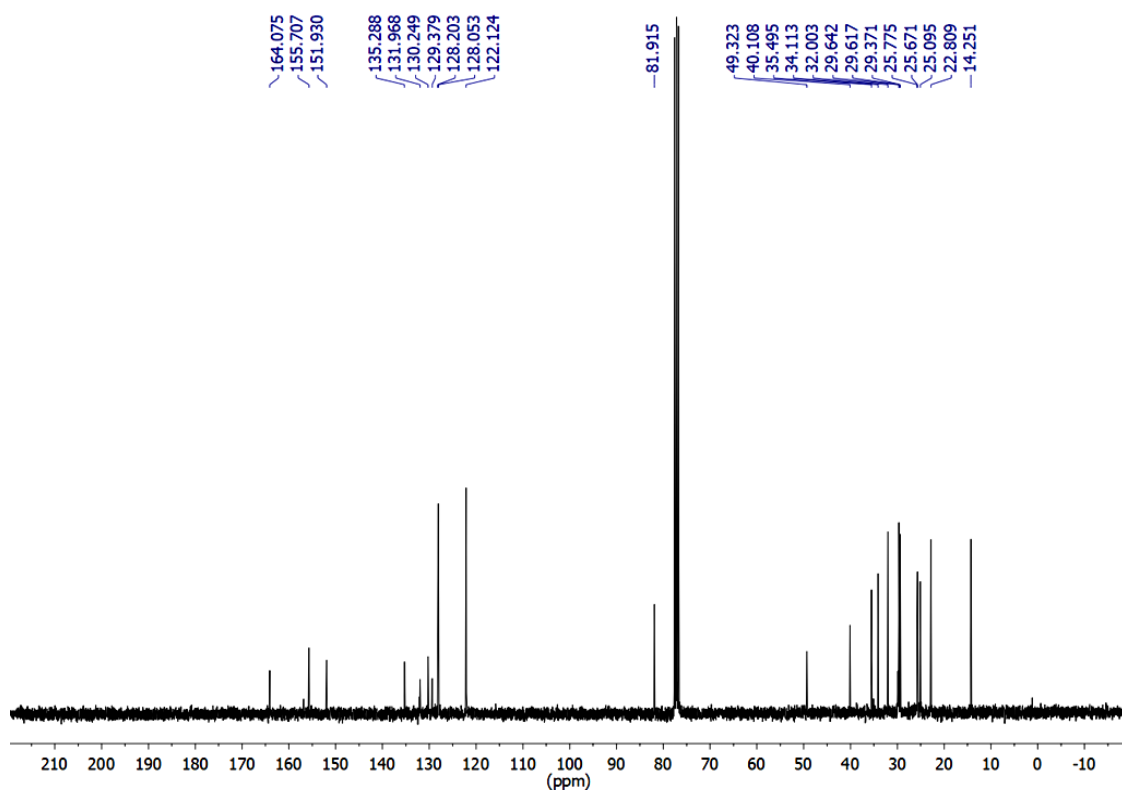


Espectro 77. Espectro de RMN de <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz) do composto **26a**.

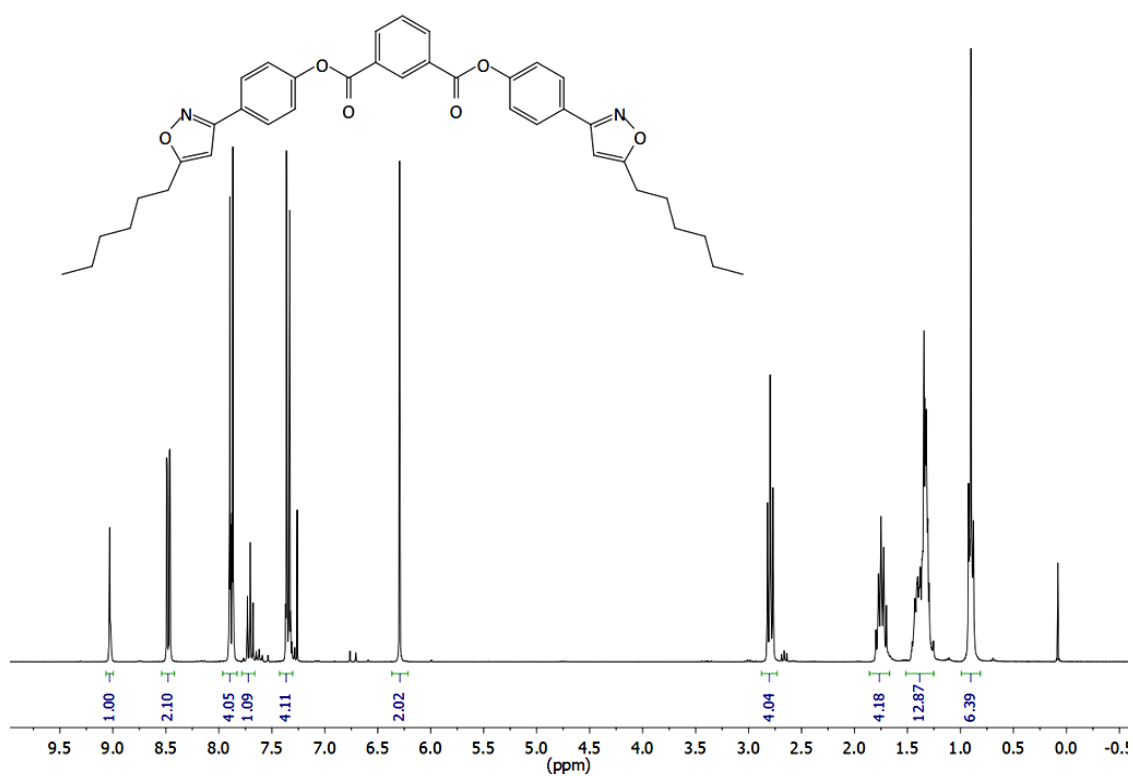




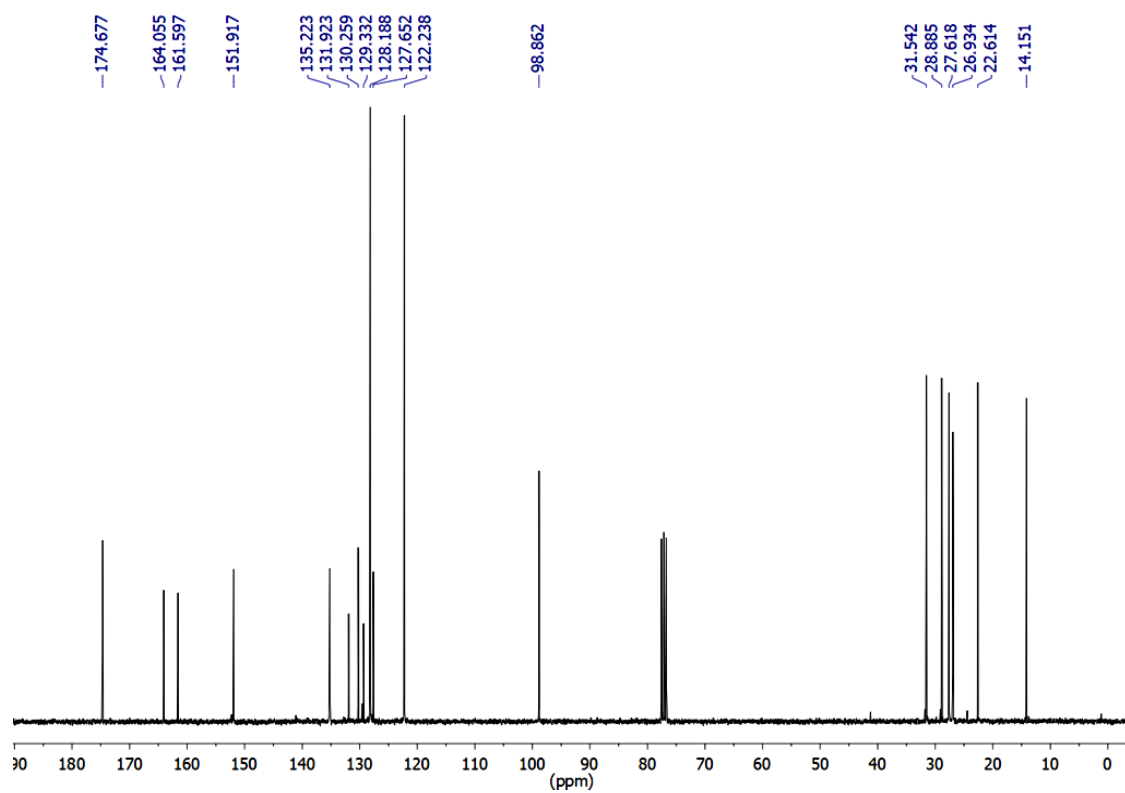
Espectro 78. Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz) do composto **26b**.



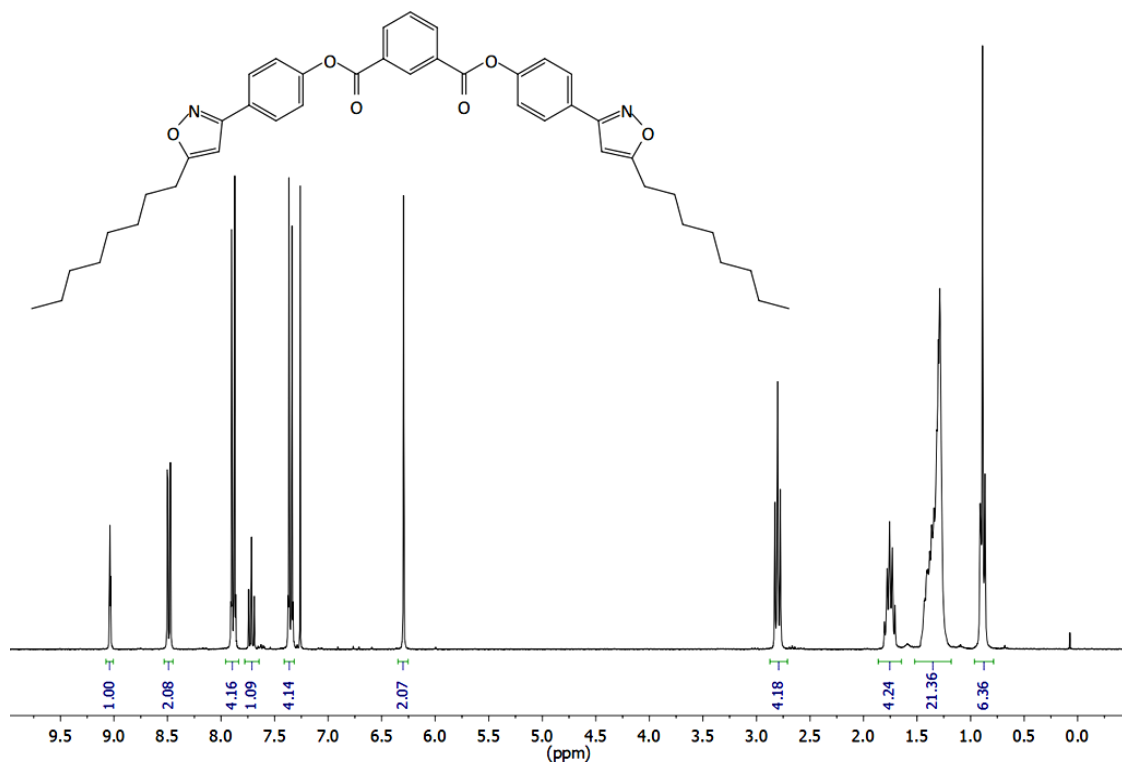
Espectro 79. Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz) do composto **26b**.



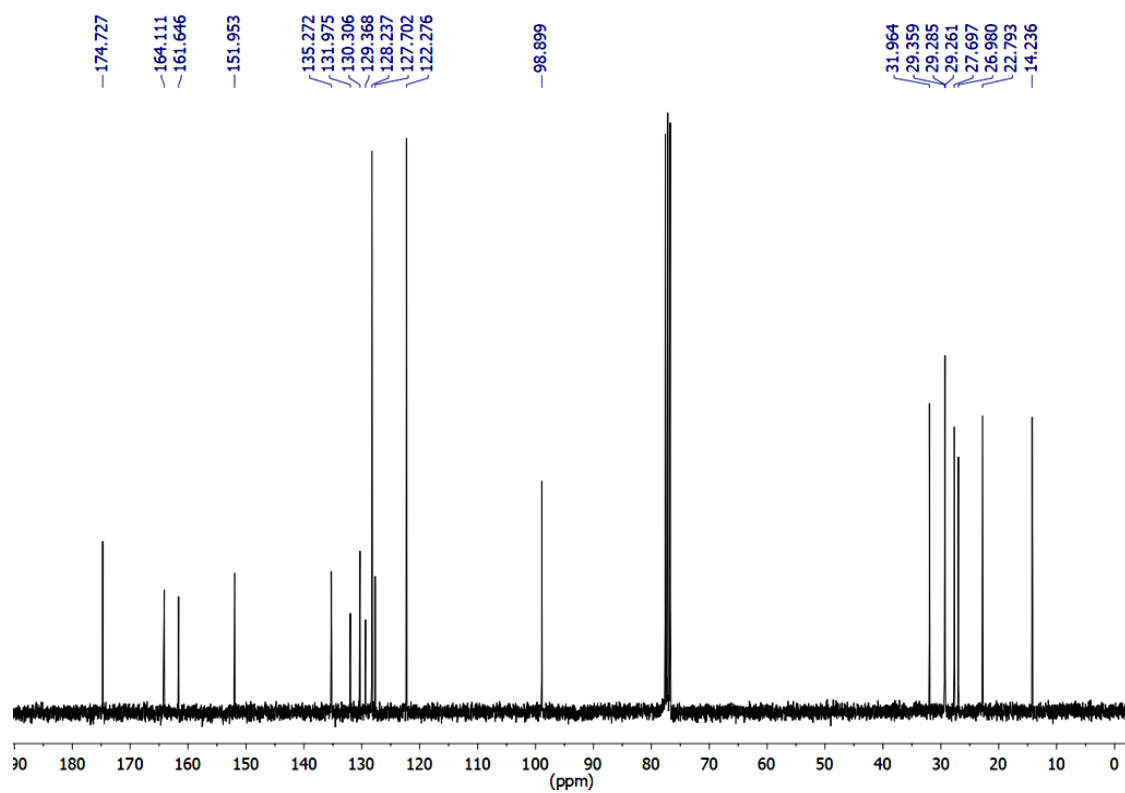
Espectro 80. Espectro de RMN de <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz) do composto 27a.



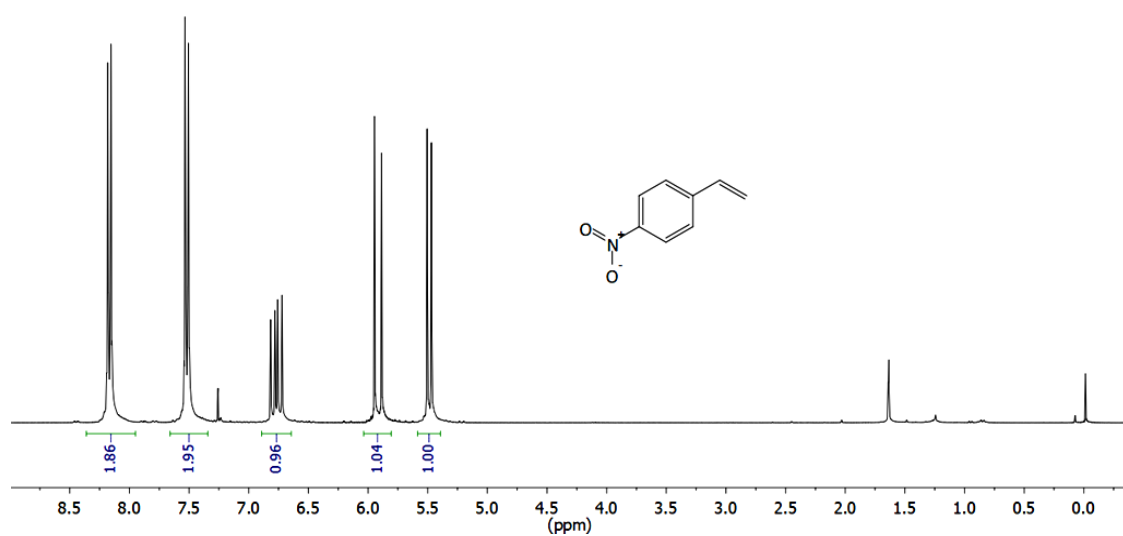
Espectro 81. Espectro de RMN de <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz) do composto 27a.



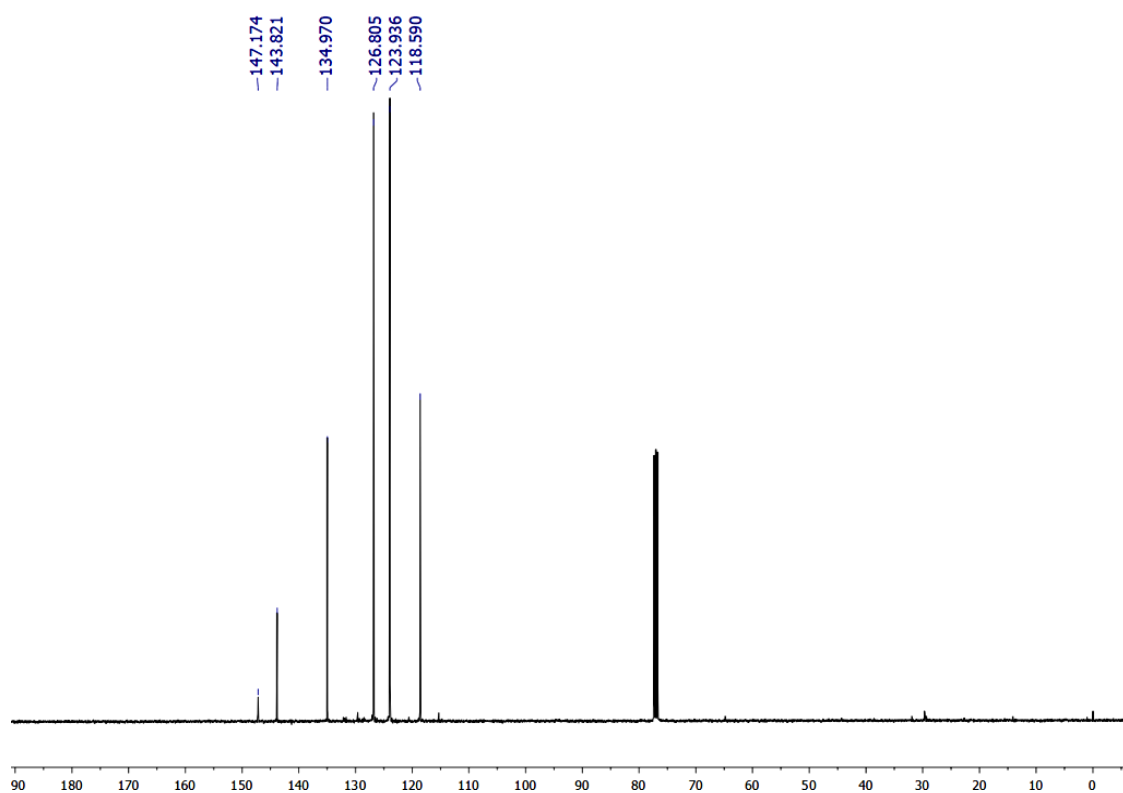
Espectro 82. Espectro de RMN de <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz) do composto **27b**.



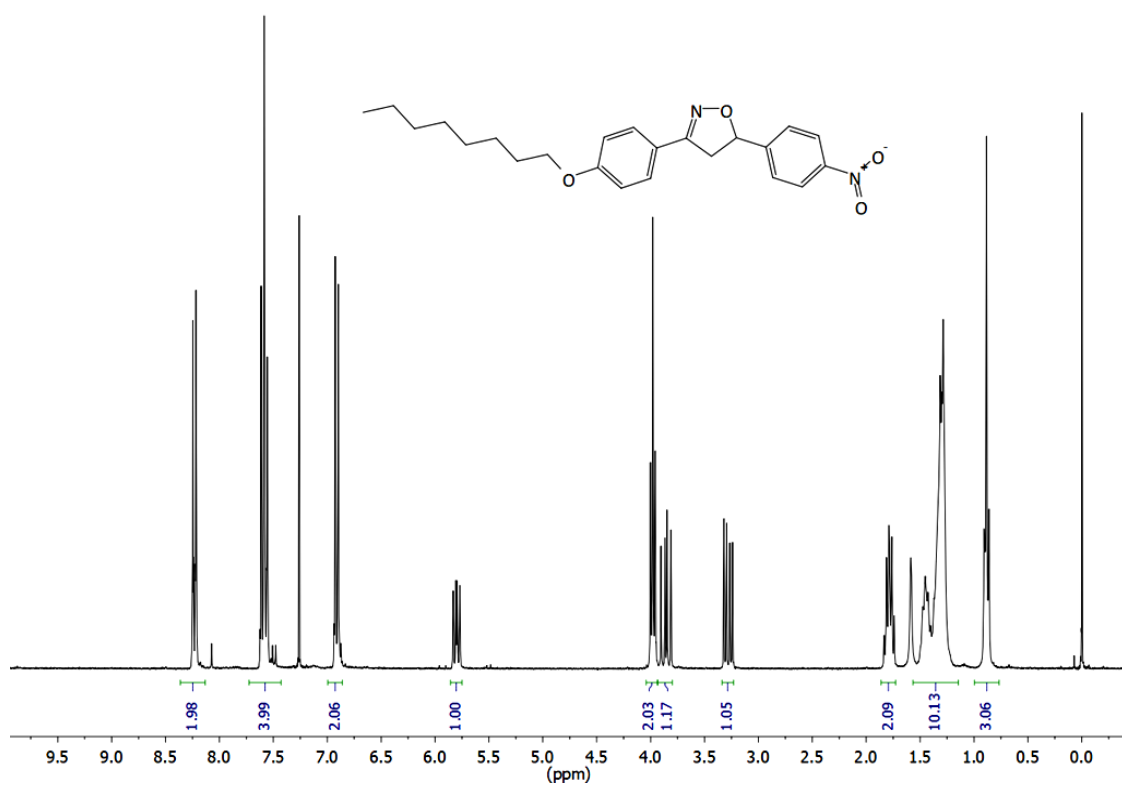
Espectro 83. Espectro de RMN de <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz) do composto **27b**.



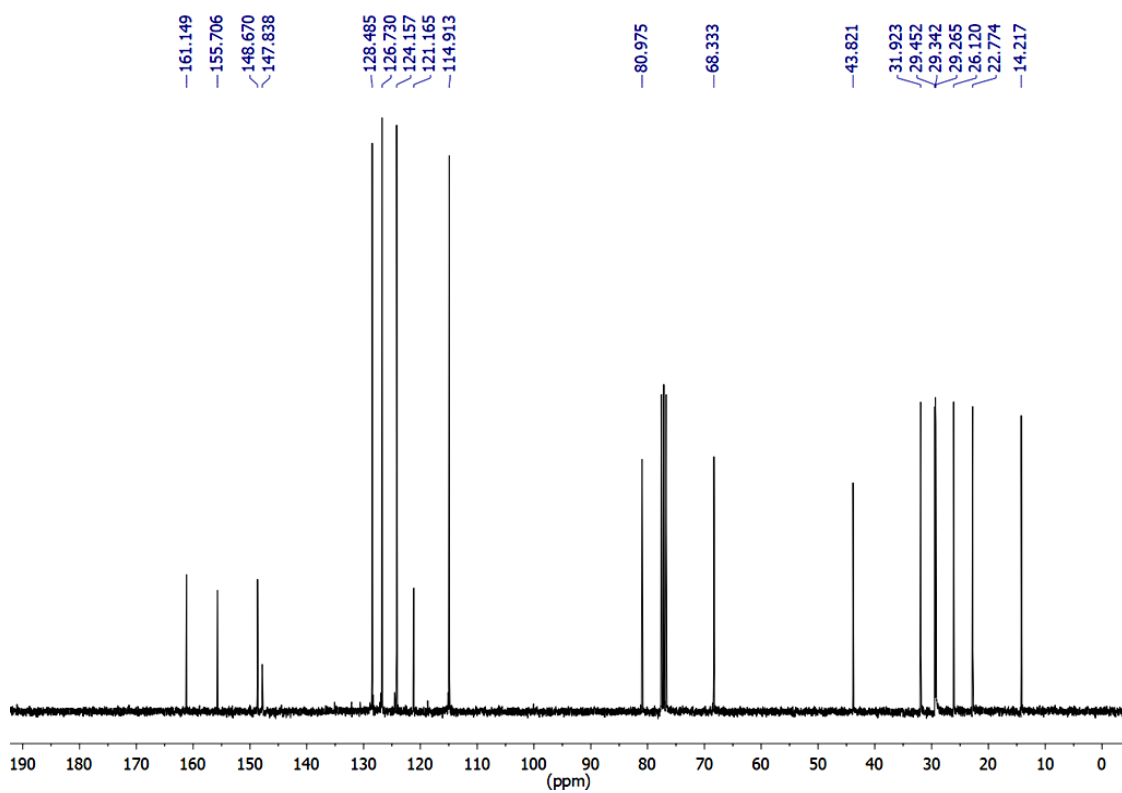
Espectro 84. Espectro de RMN de <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz) do composto **29**.



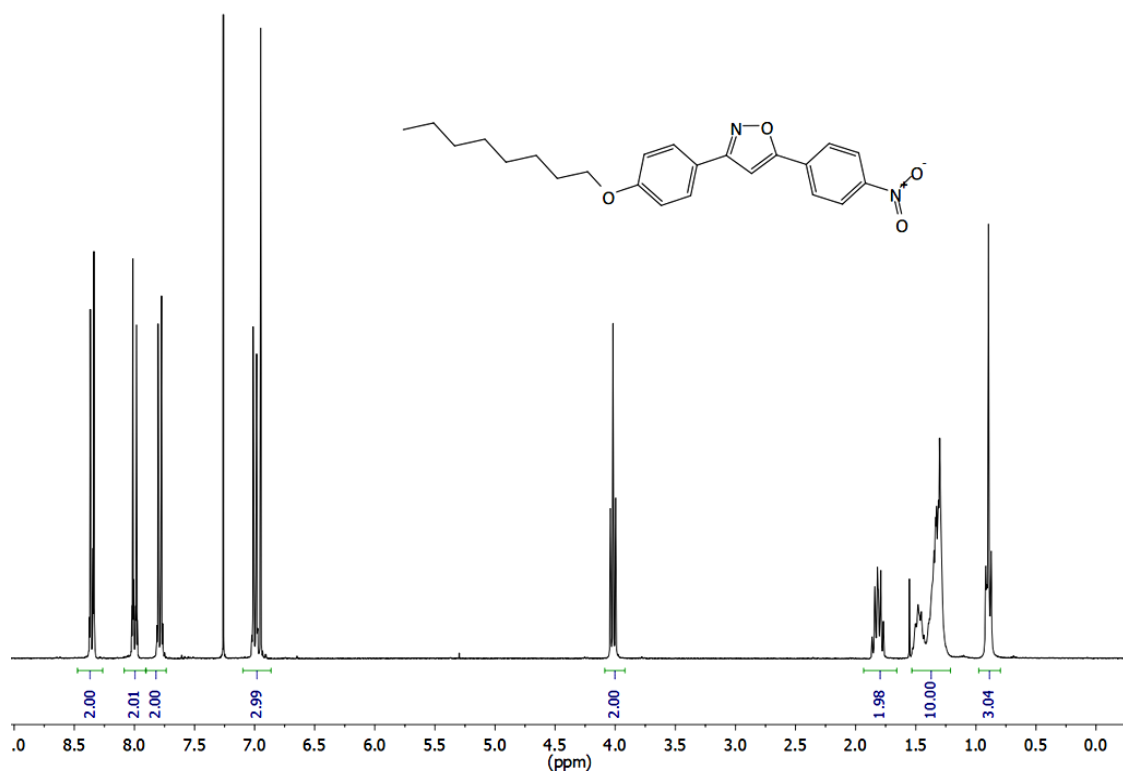
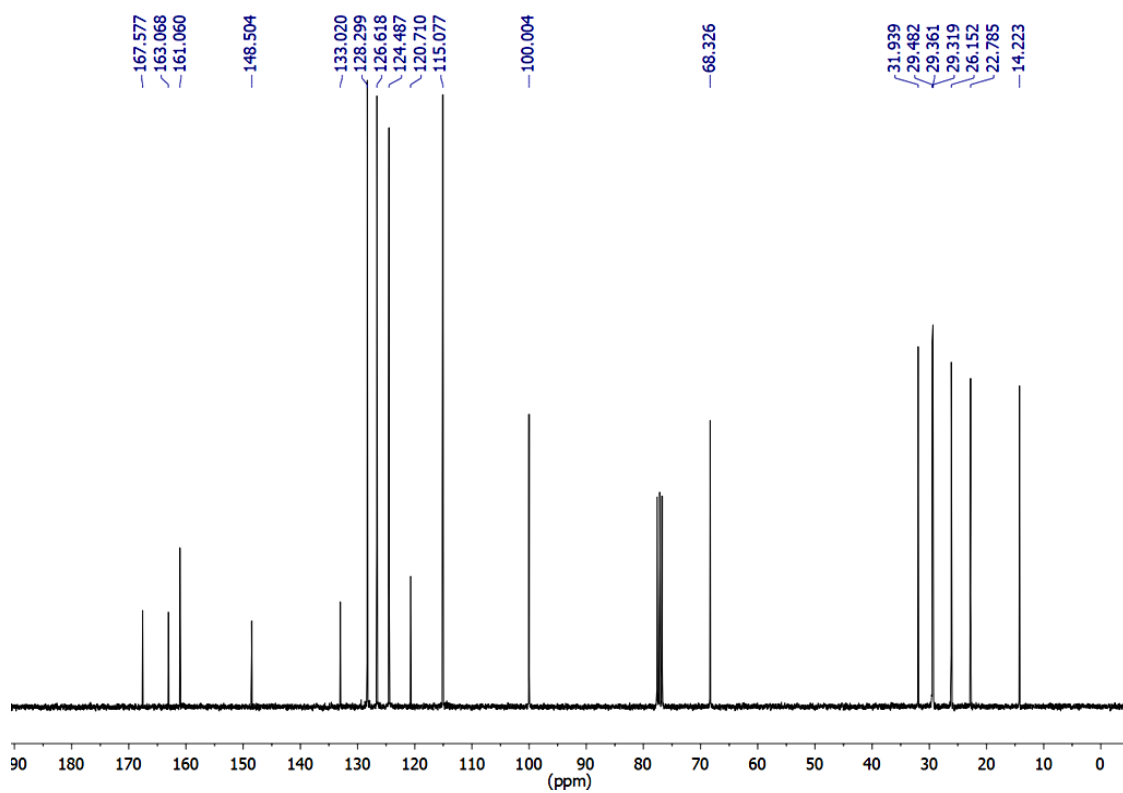
Espectro 85. Espectro de RMN de <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz) do composto **29**.

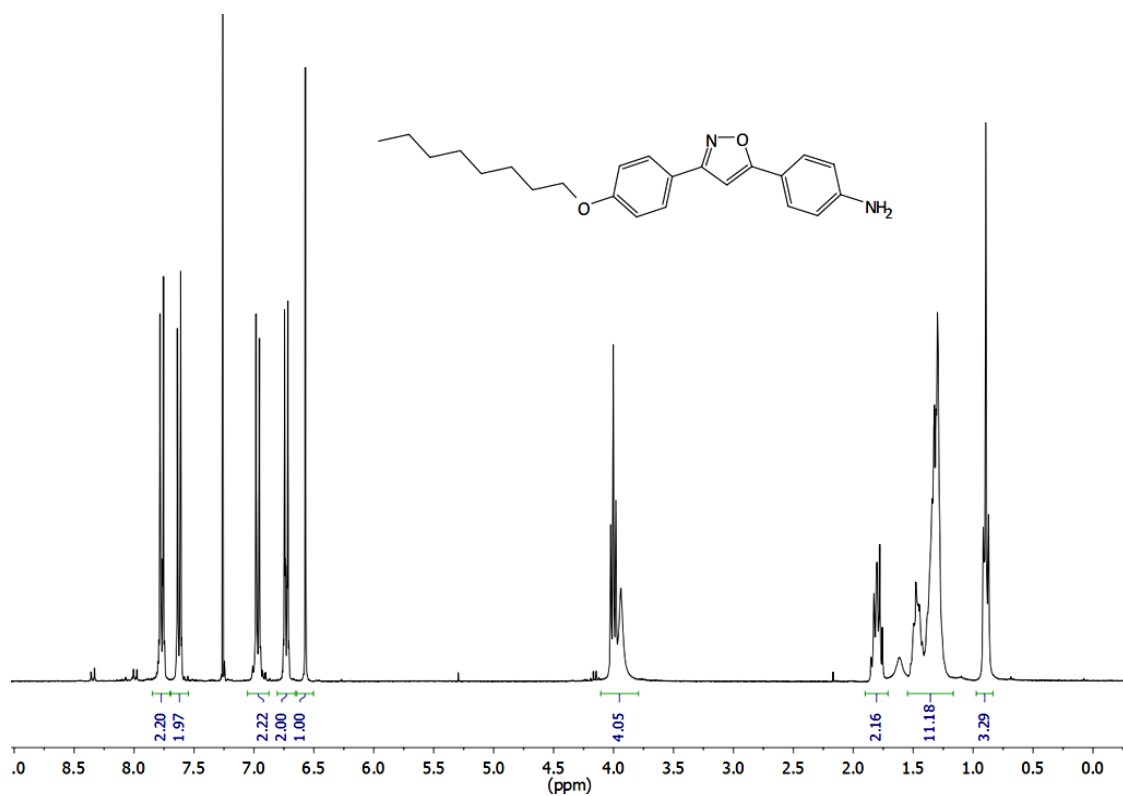
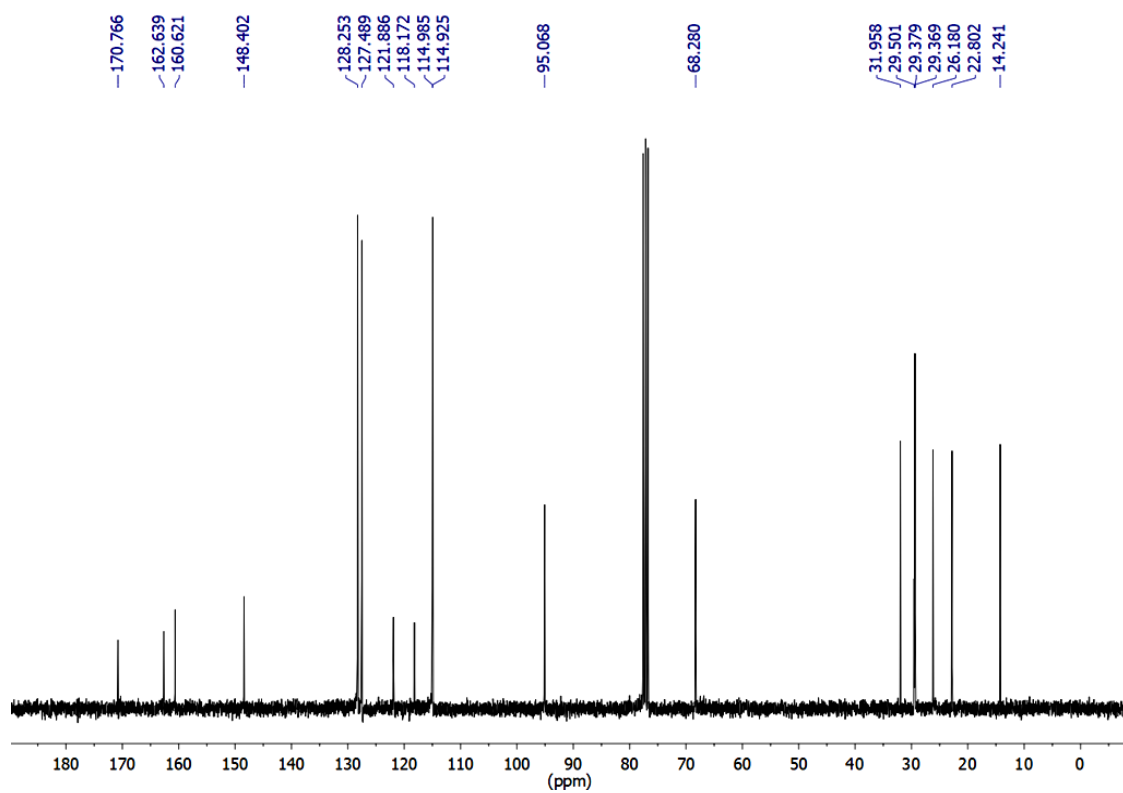


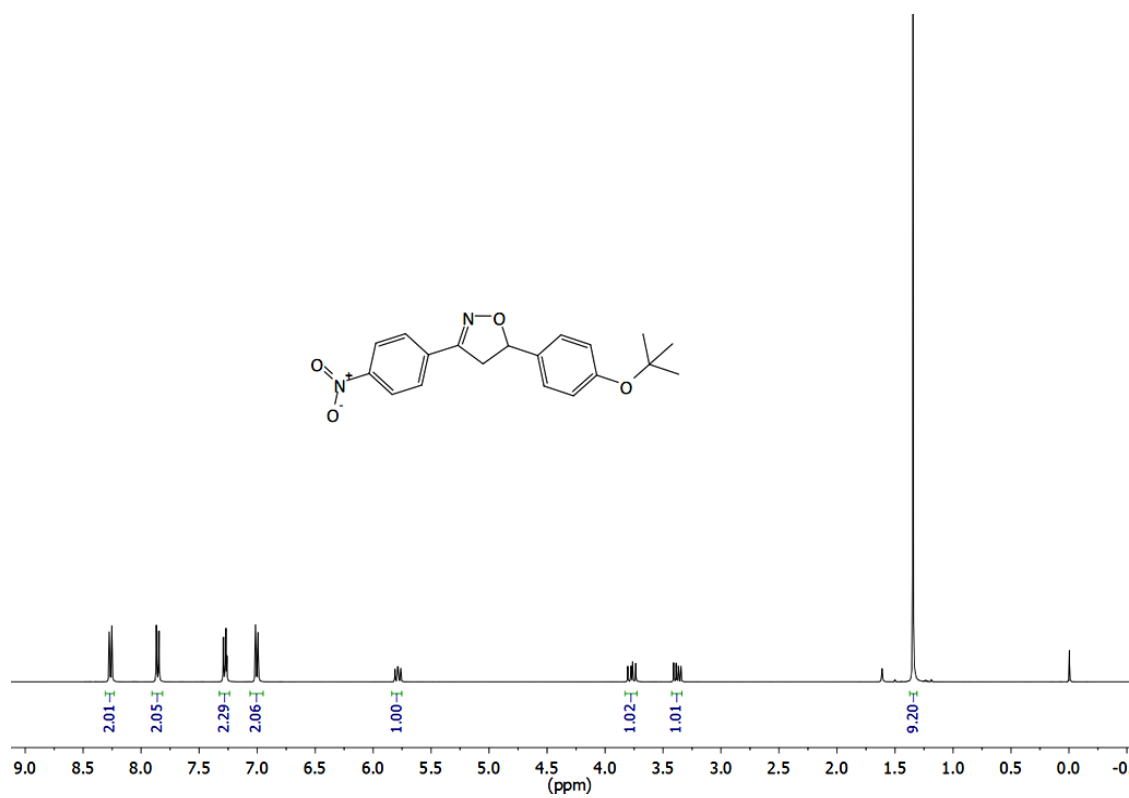
Espectro 86. Espectro de RMN de <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz) do composto 30.



Espectro 87. Espectro de RMN de <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz) do composto 30.

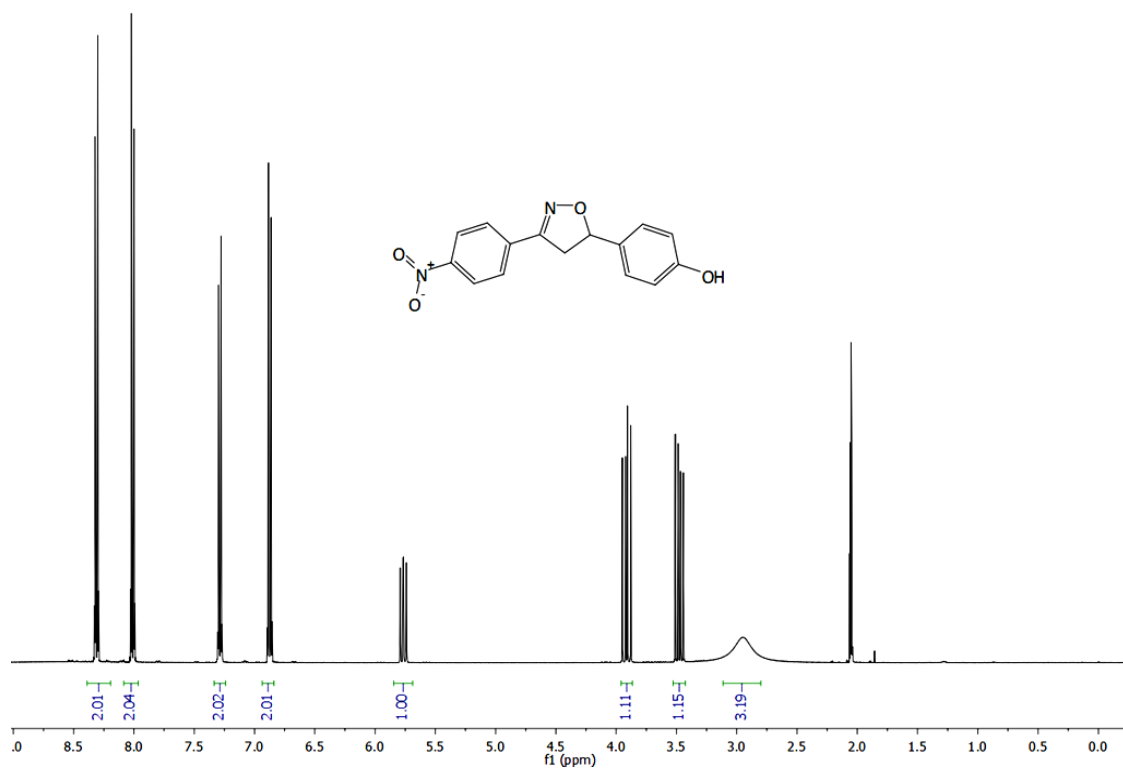
Espectro 88. Espectro de RMN de <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz) do composto **32**.Espectro 89. Espectro de RMN de <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz) do composto **32**.

Espectro 90. Espectro de RMN de <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz) do composto **33**.Espectro 91. Espectro de RMN de <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz) do composto **33**.

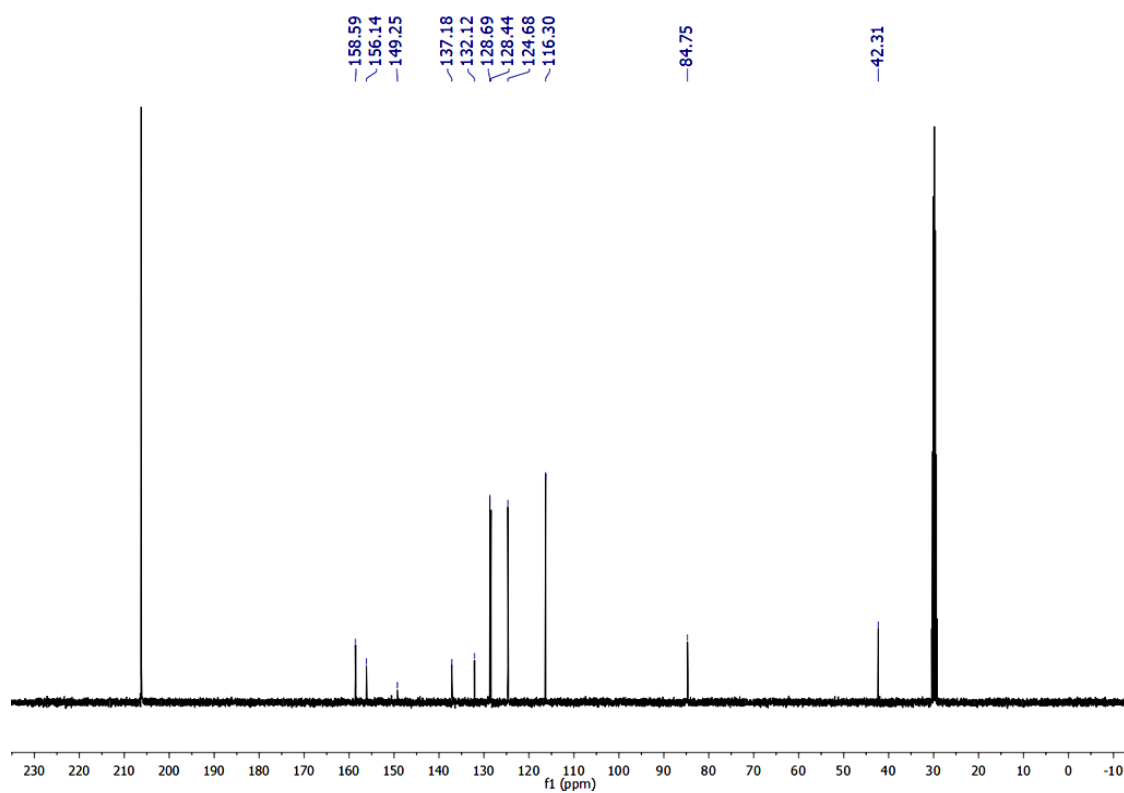


Espectro 92. Espectro de RMN de <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz) do composto **38**.

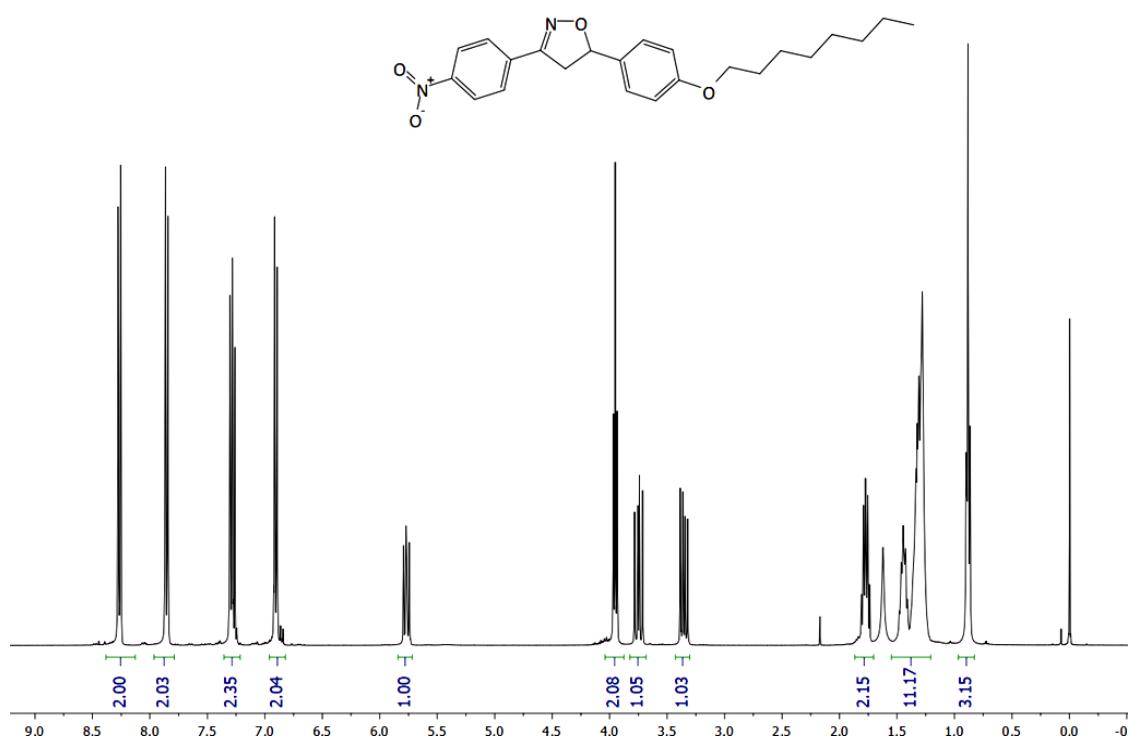




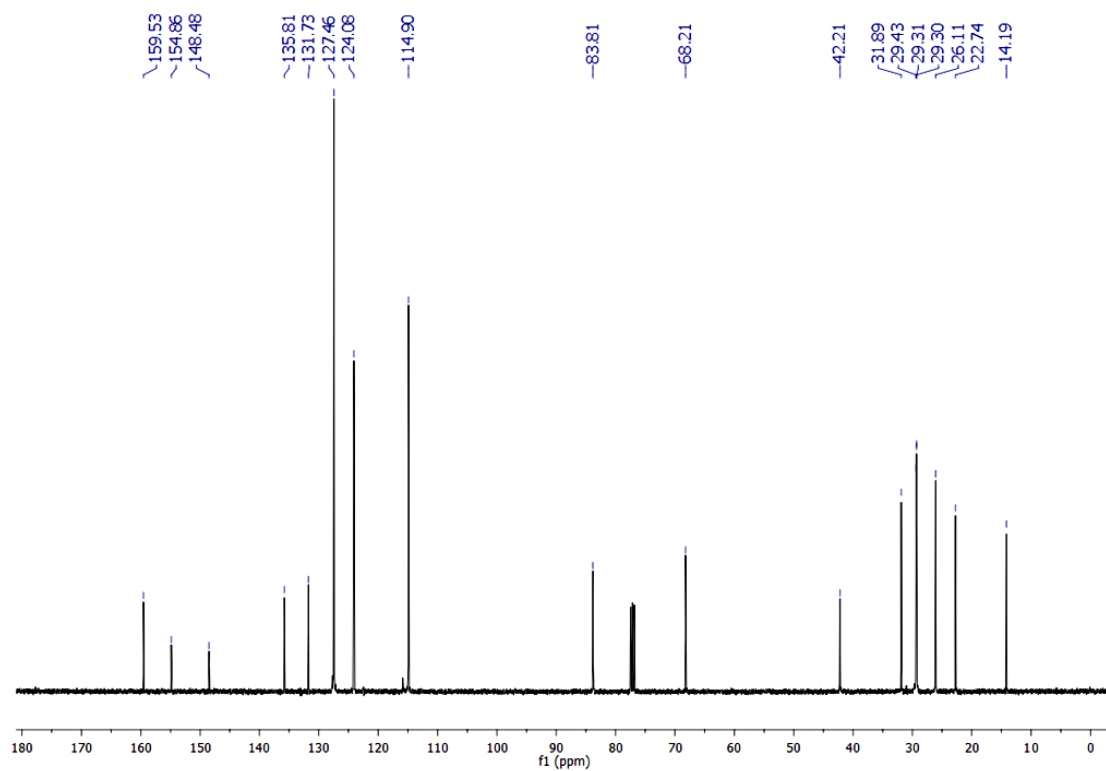
Espectro 93. Espectro de RMN de <sup>1</sup>H (Acetona-d<sup>6</sup>, 400 MHz) do composto **39**.



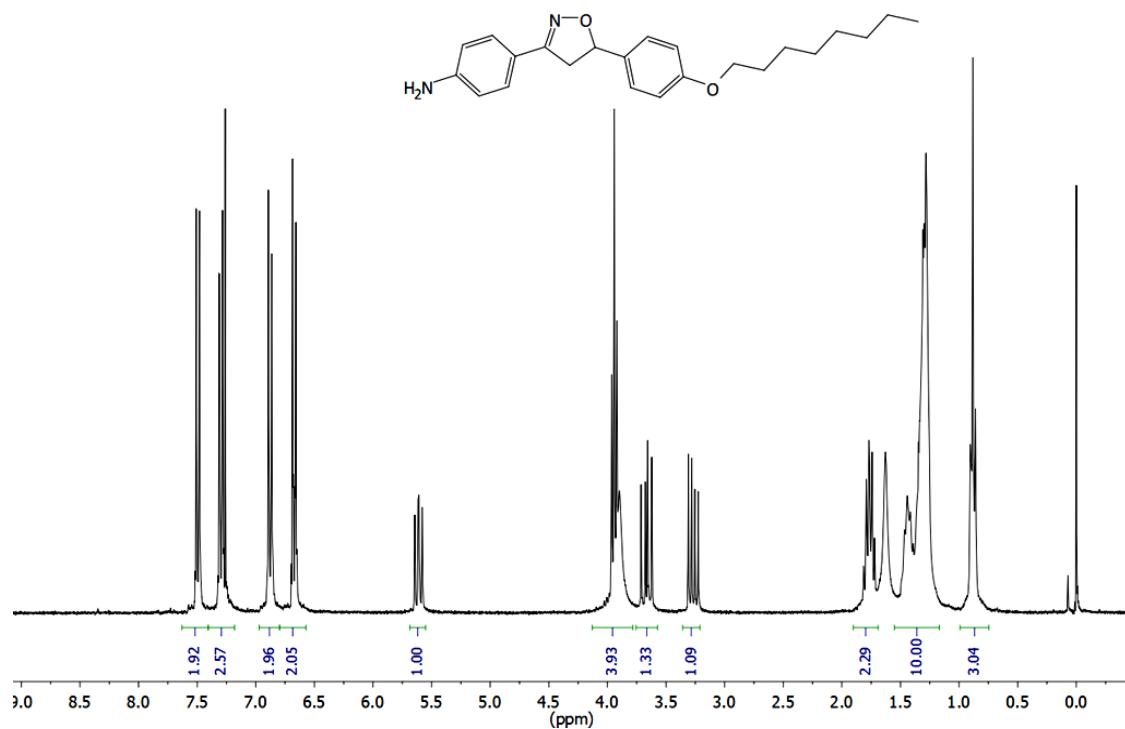
Espectro 94. Espectro de RMN de <sup>13</sup>C (Acetona-d<sup>6</sup>, 100 MHz) do composto **39**.



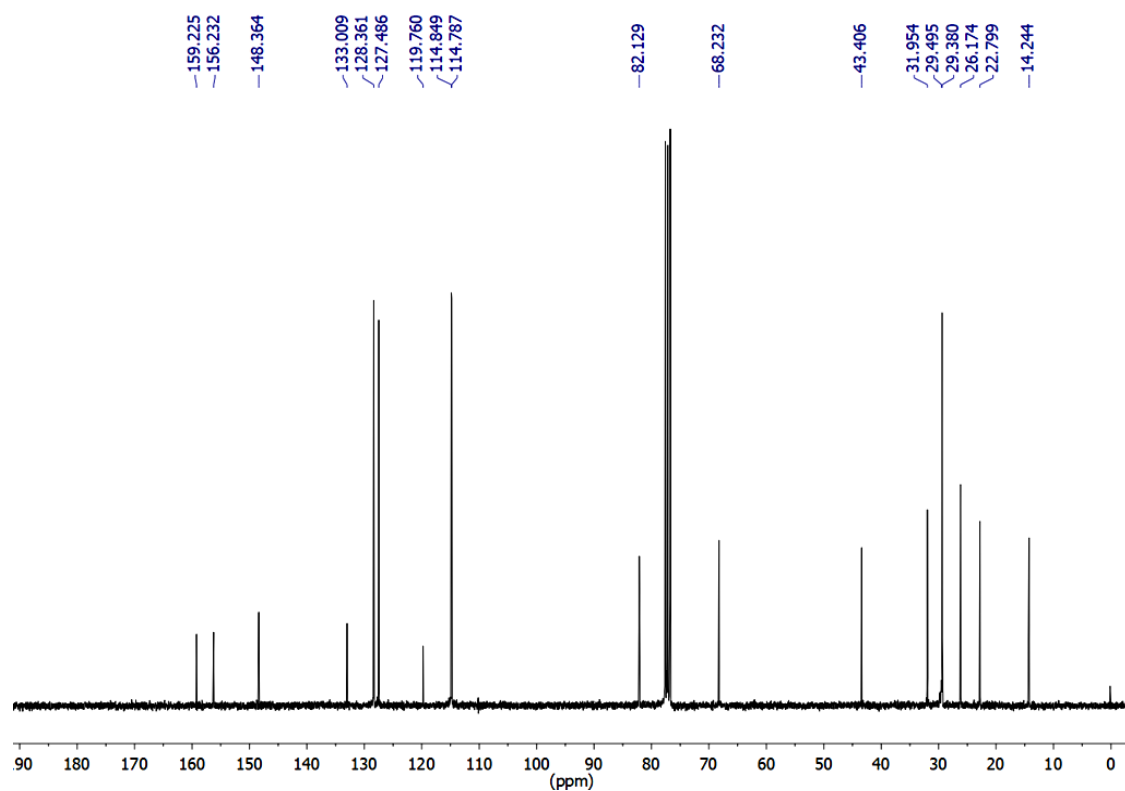
Espectro 95. Espectro de RMN de <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz) do composto **40**.



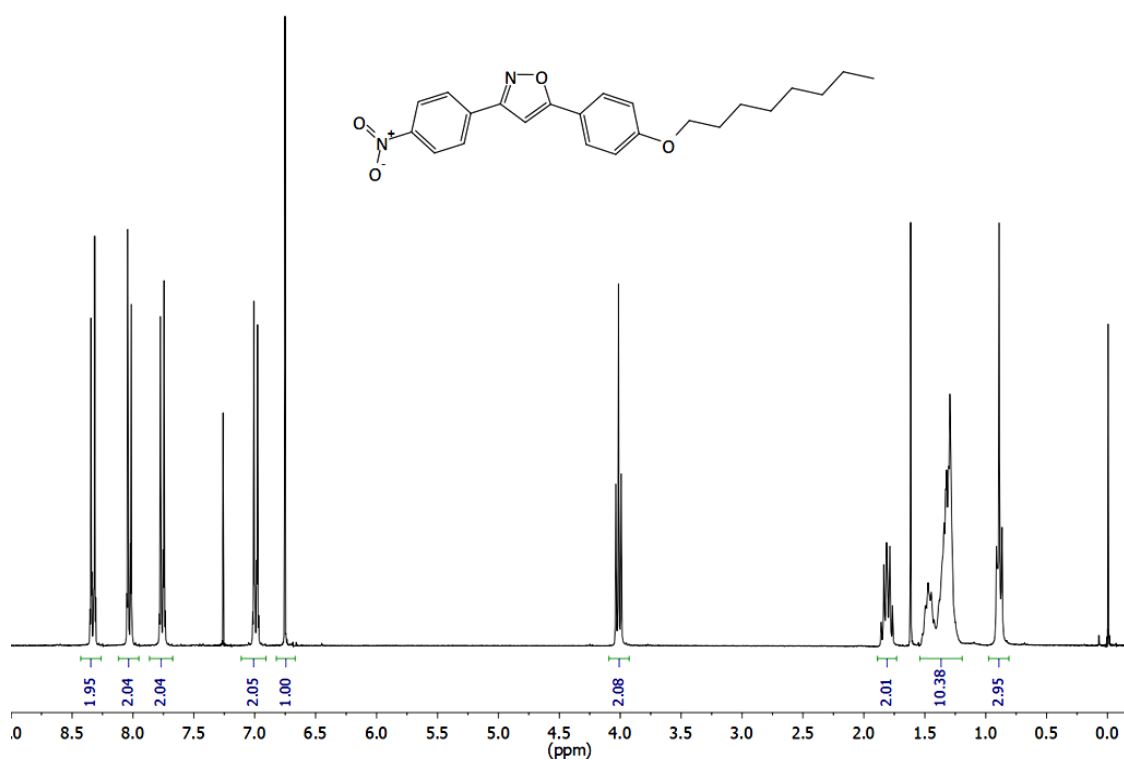
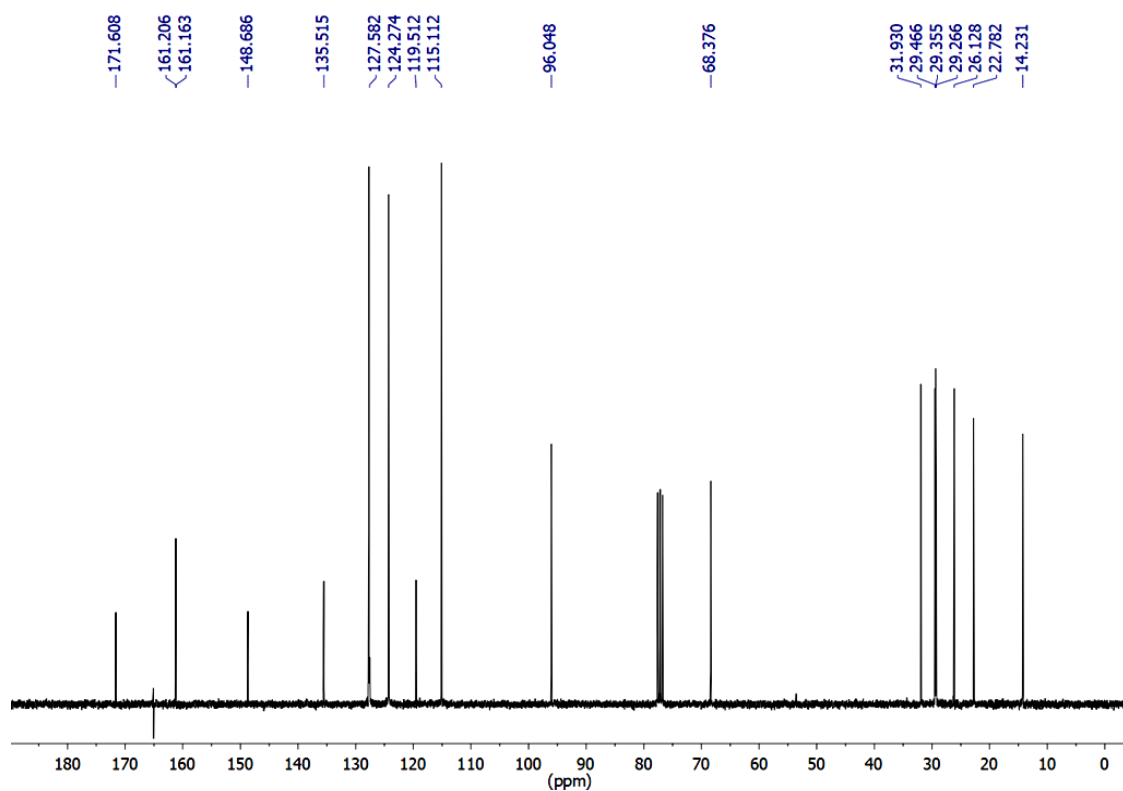
Espectro 96. Espectro de RMN de <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz) do composto **40**.

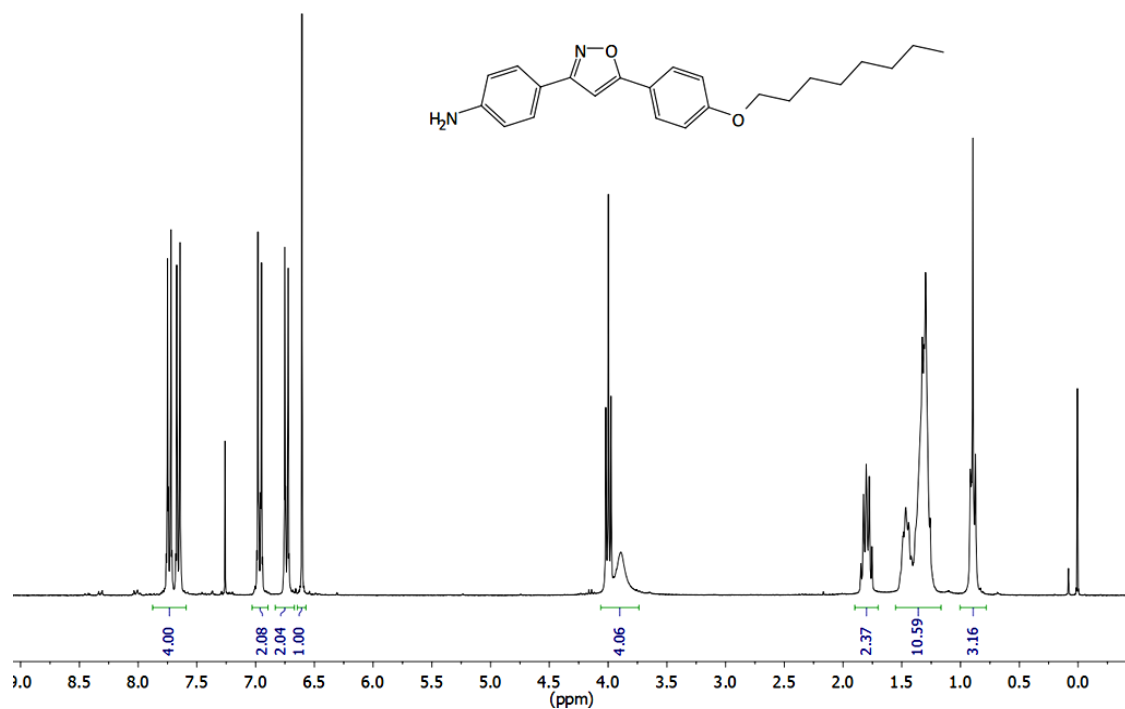


Espectro 97. Espectro de RMN de <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz) do composto **41**.

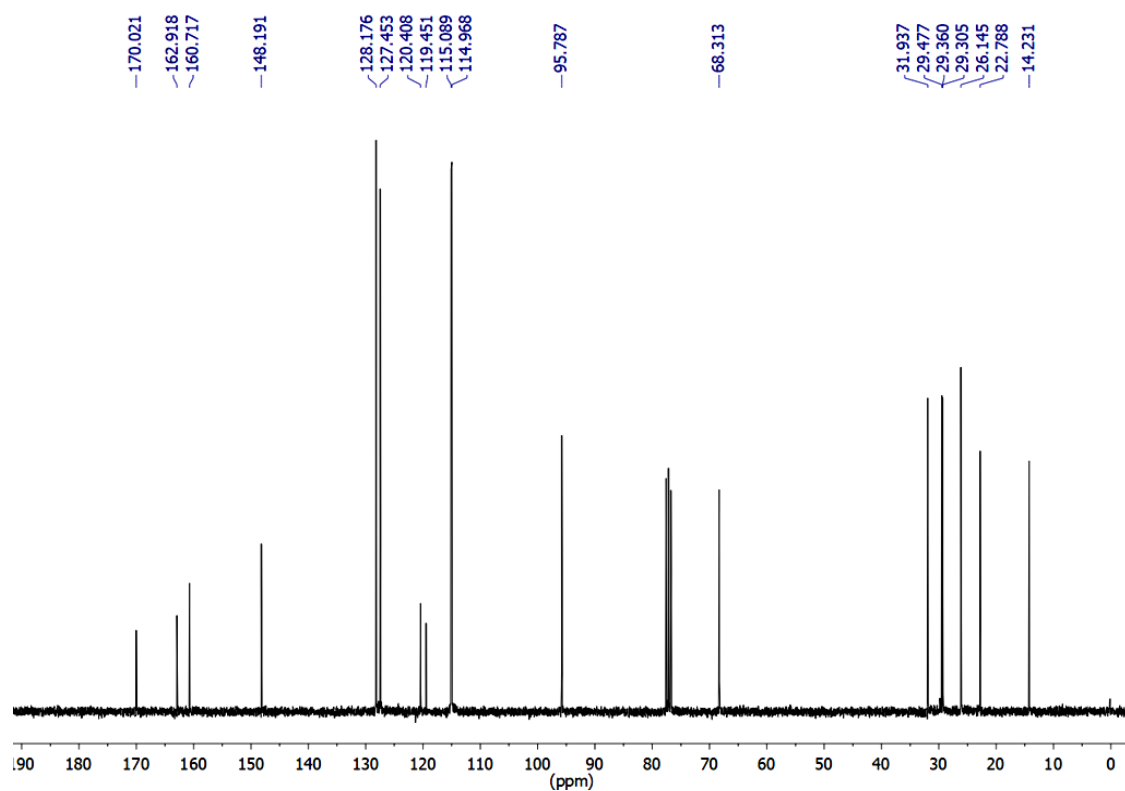


Espectro 98. Espectro de RMN de <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz) do composto **41**.

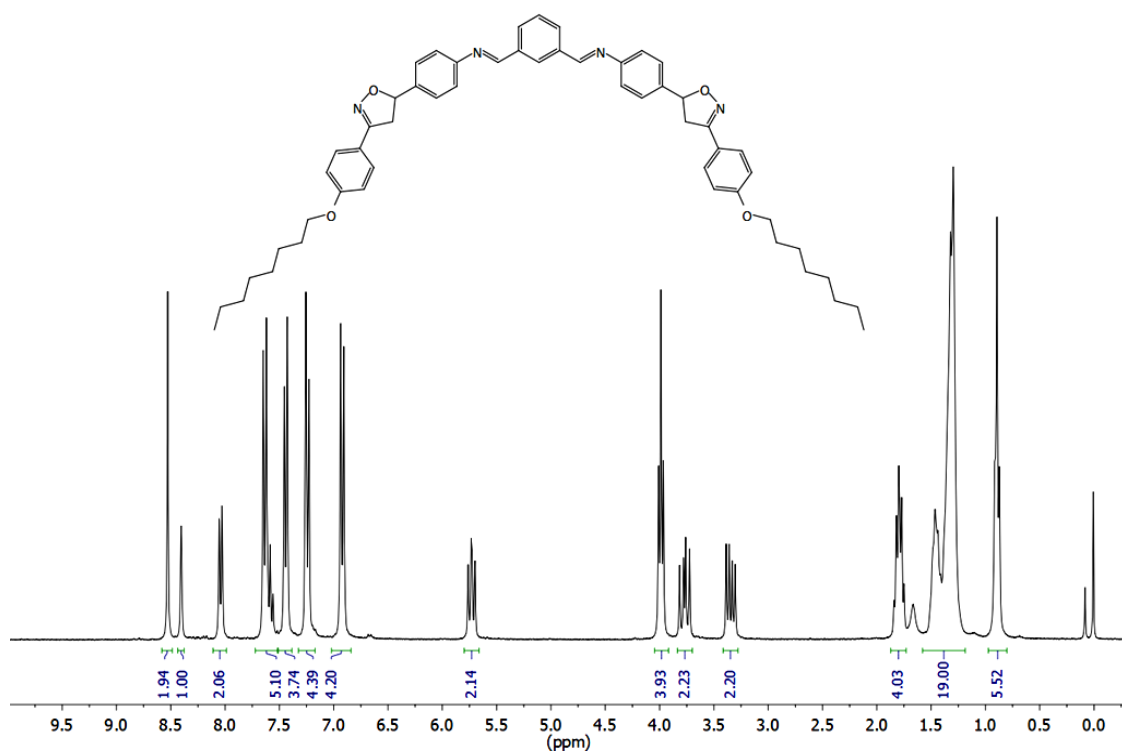
Espectro 99. Espectro de RMN de <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz) do composto **42**.Espectro 100. Espectro de RMN de <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz) do composto **42**.



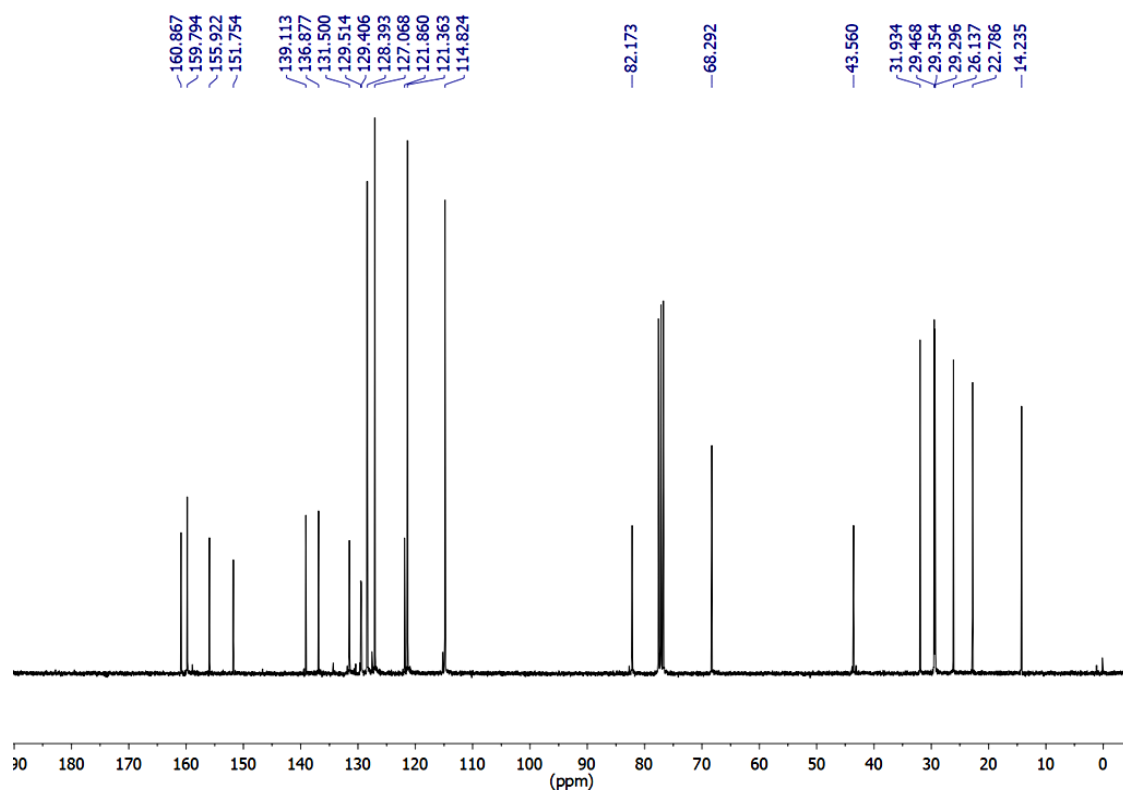
Espectro 101. Espectro de RMN de <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz) do composto **43**.



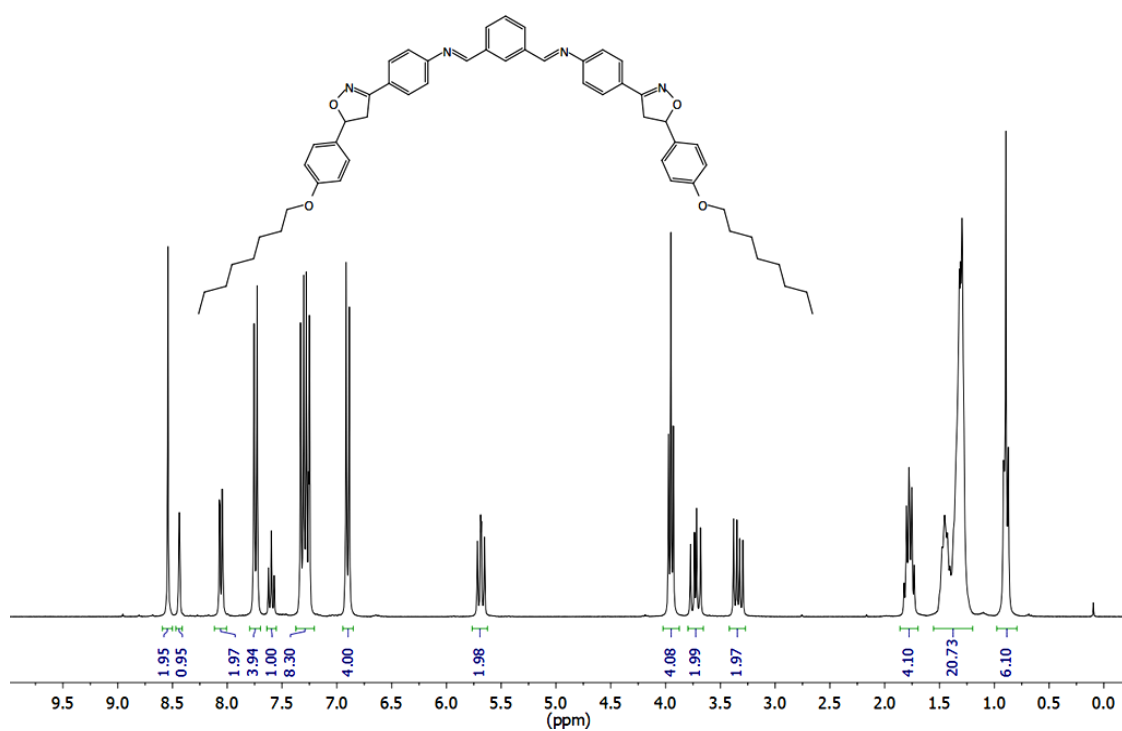
Espectro 102. Espectro de RMN de <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz) do composto **43**.



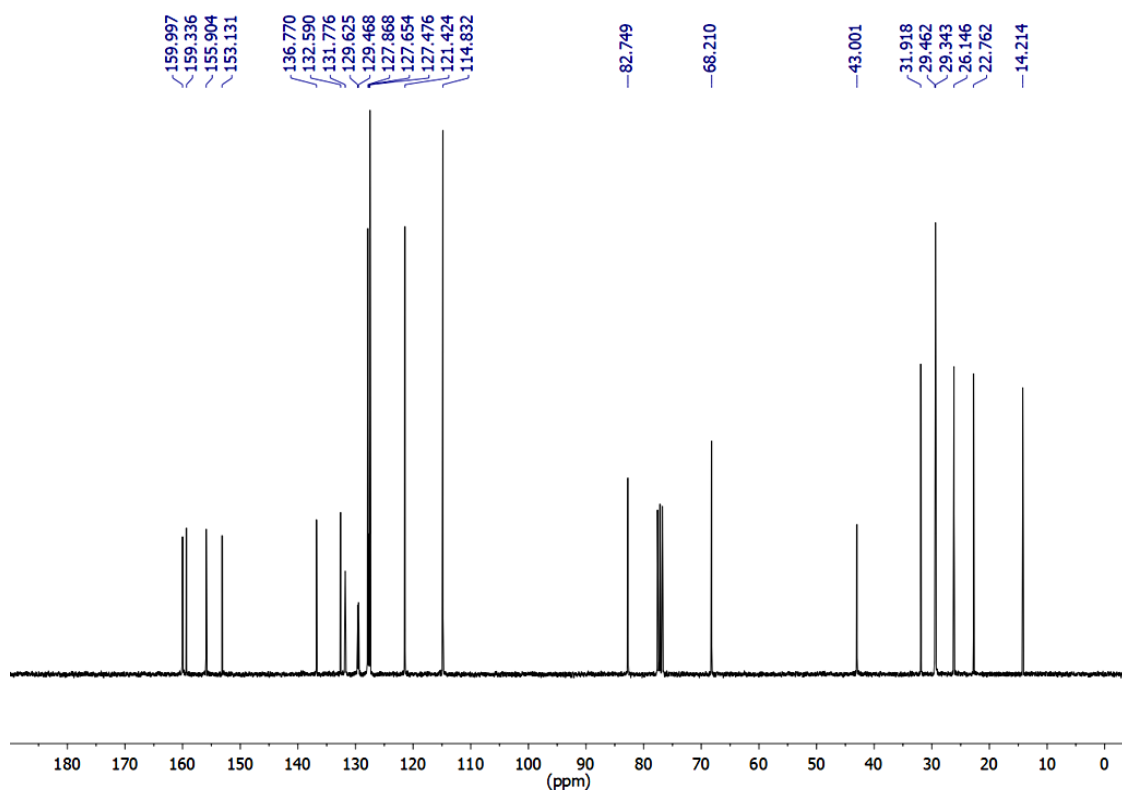
Espectro 103. Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz) do composto **35**.



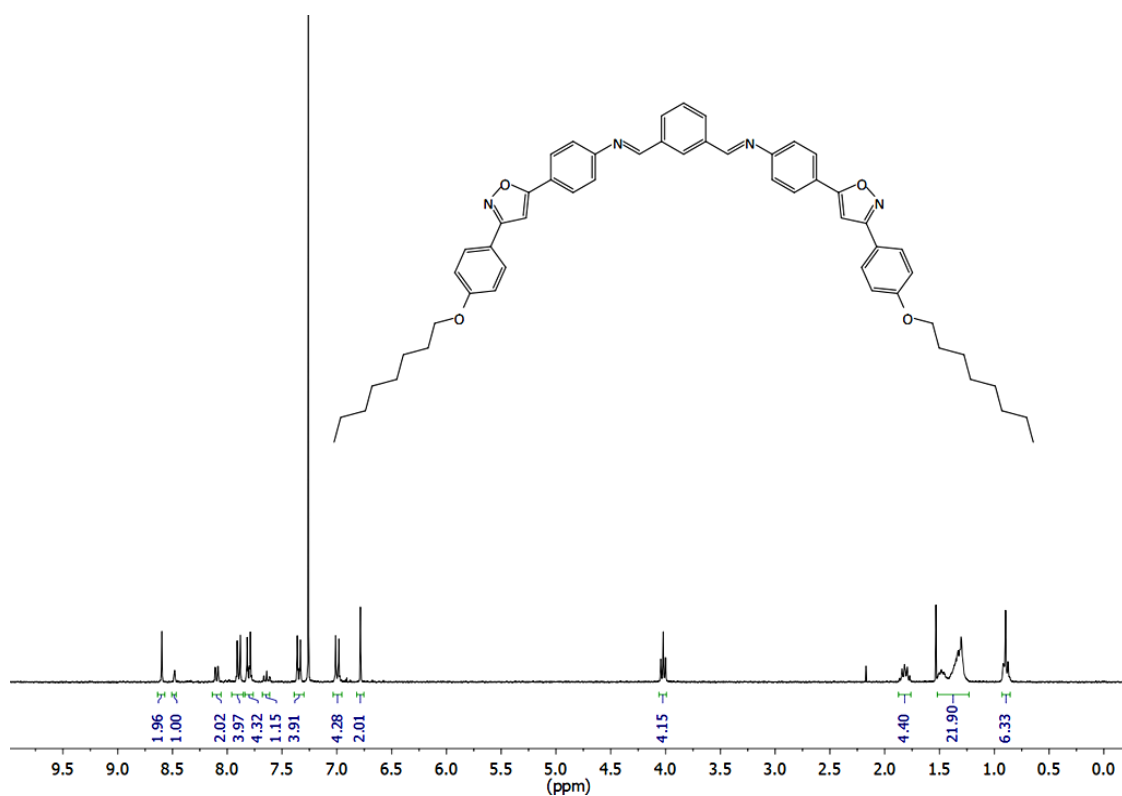
Espectro 104. Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz) do composto **35**.



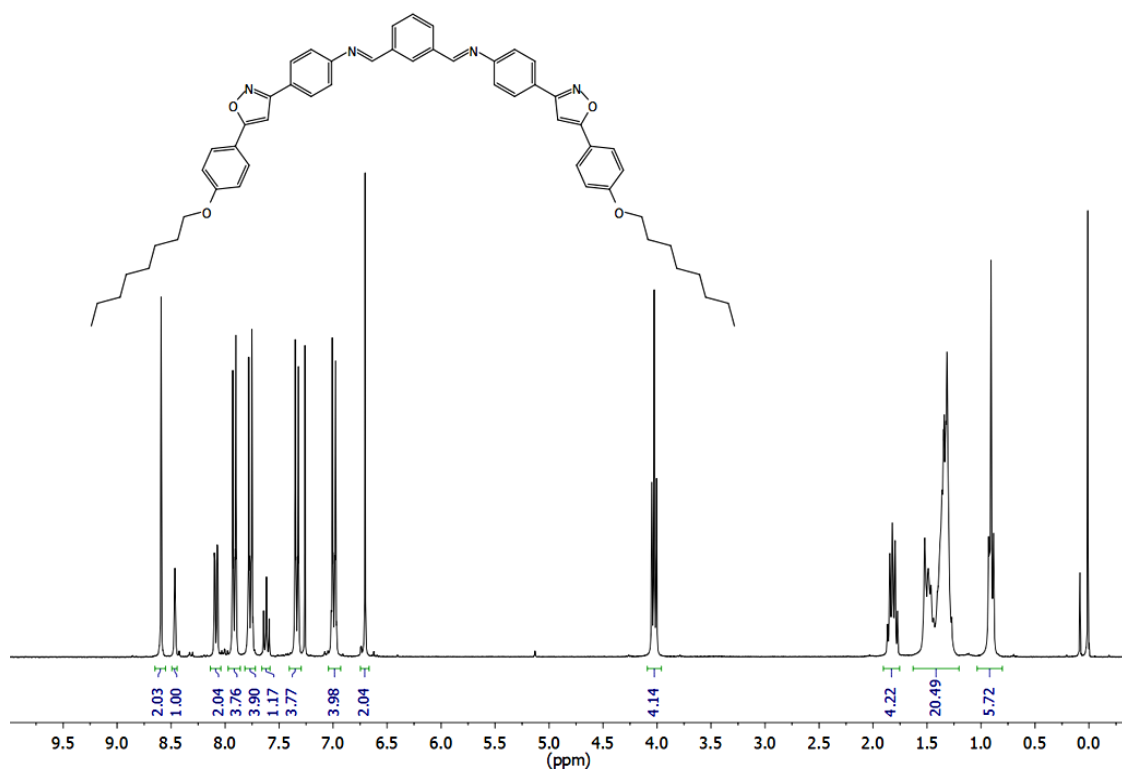
Espectro 105. Espectro de RMN de <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz) do composto **44**.



Espectro 106. Espectro de RMN de <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz) do composto **44**.

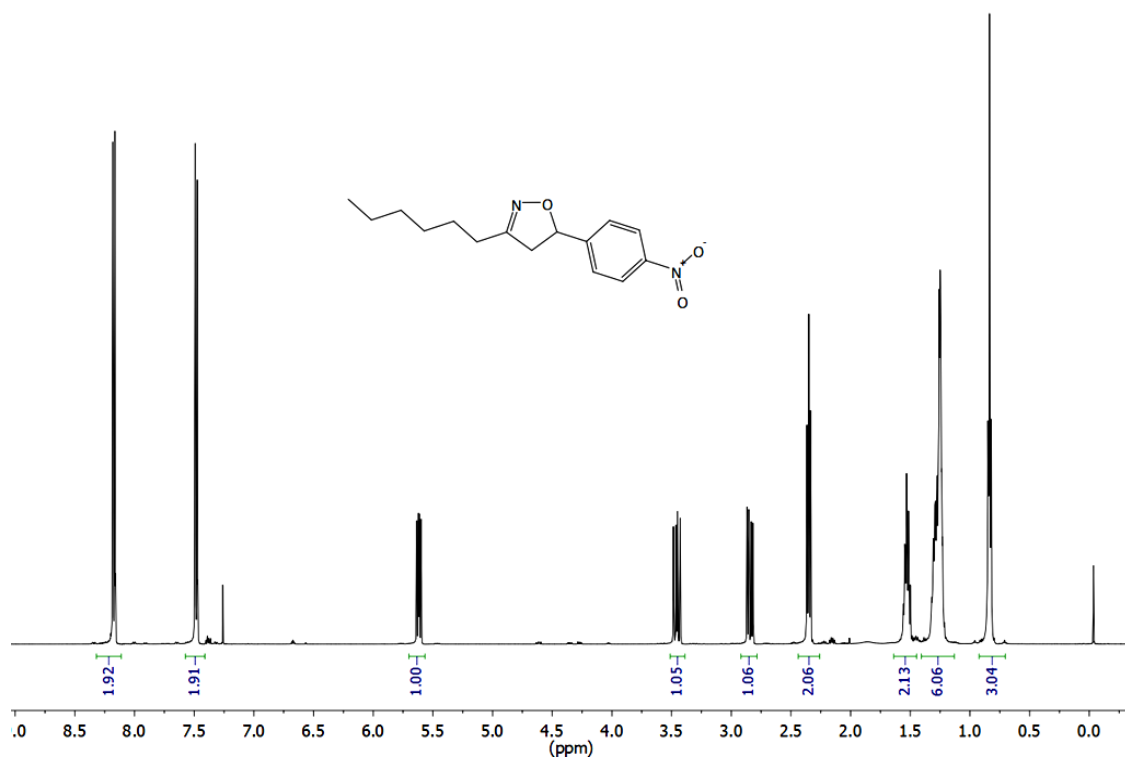


Espectro 107. Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz) do composto **36**.

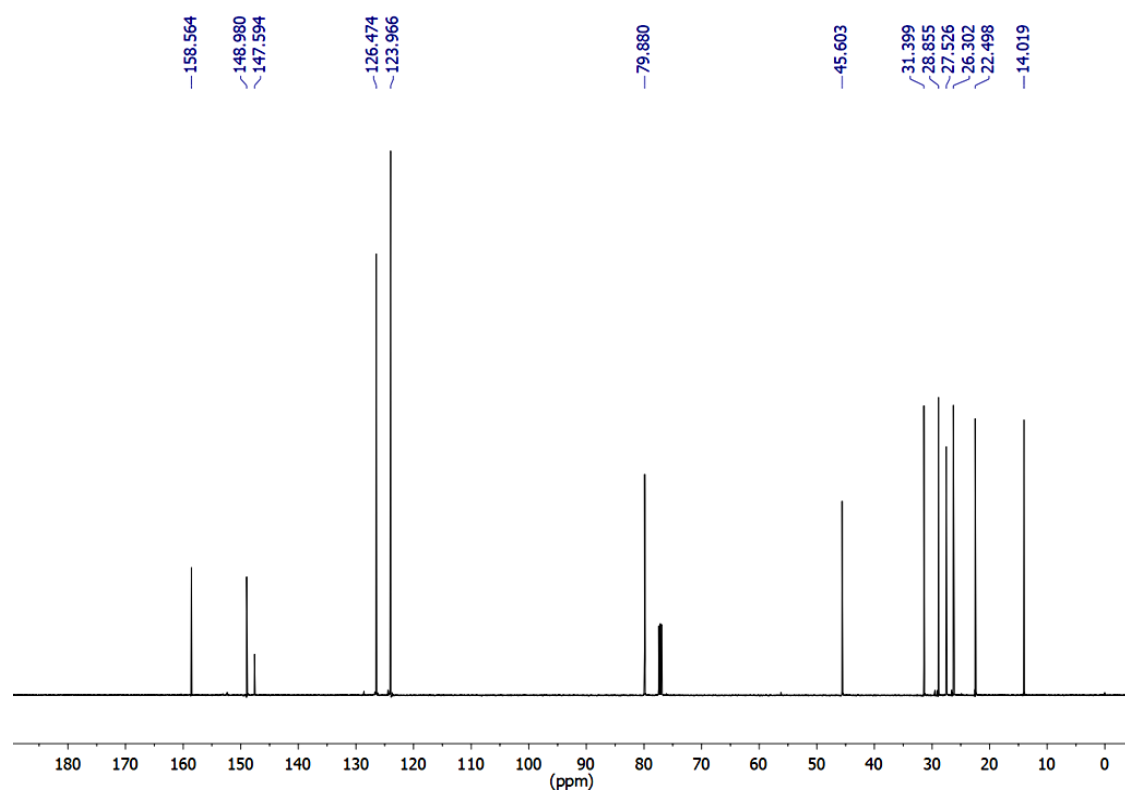


Espectro 108. Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz) do composto **45**.

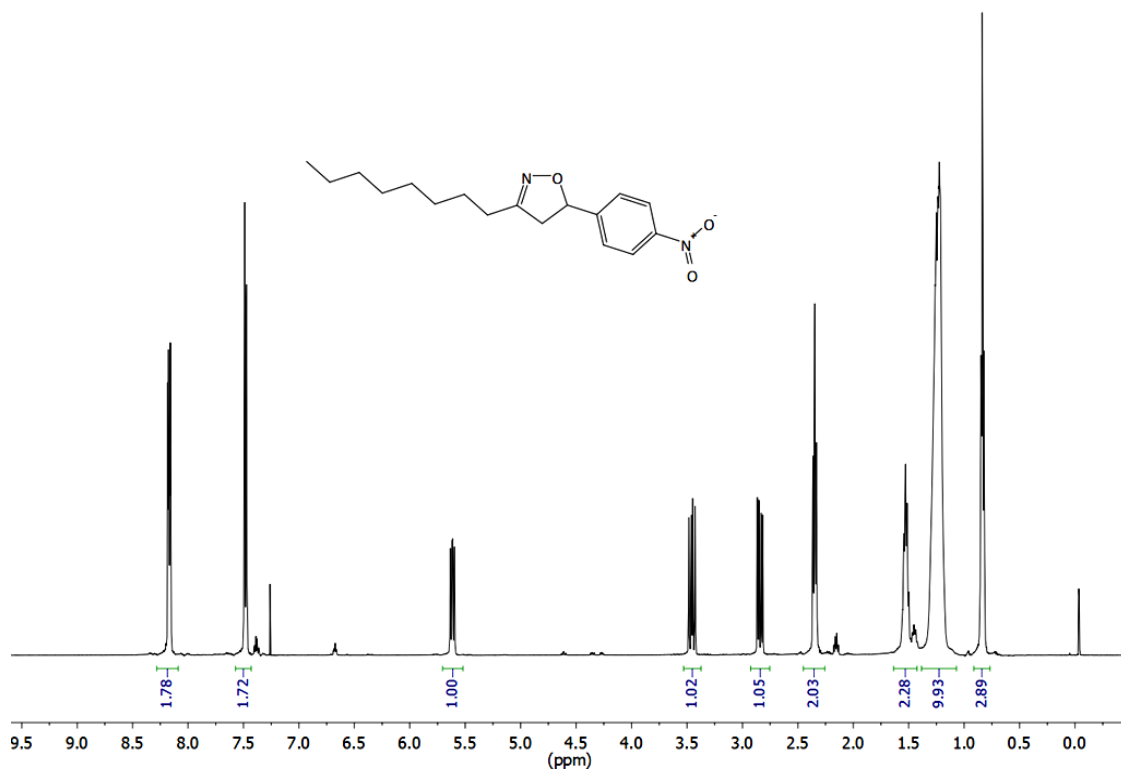




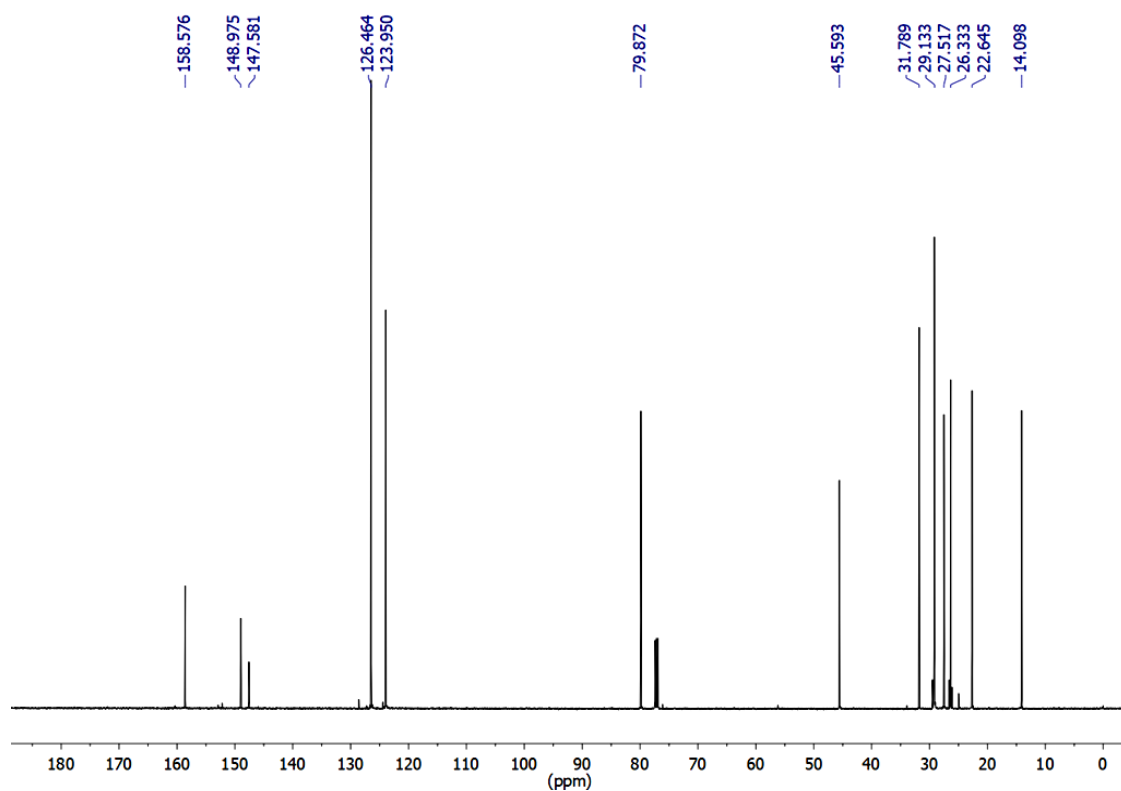
Espectro 109. Espectro de RMN de <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz) do composto **46a**.



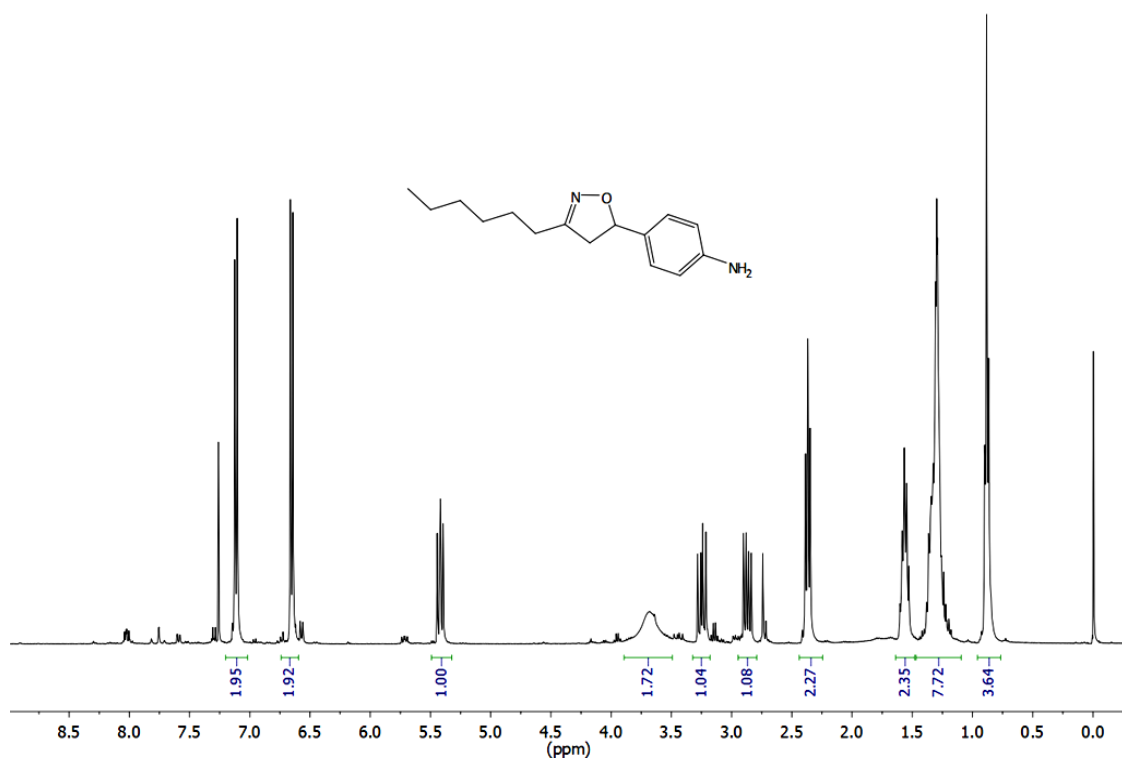
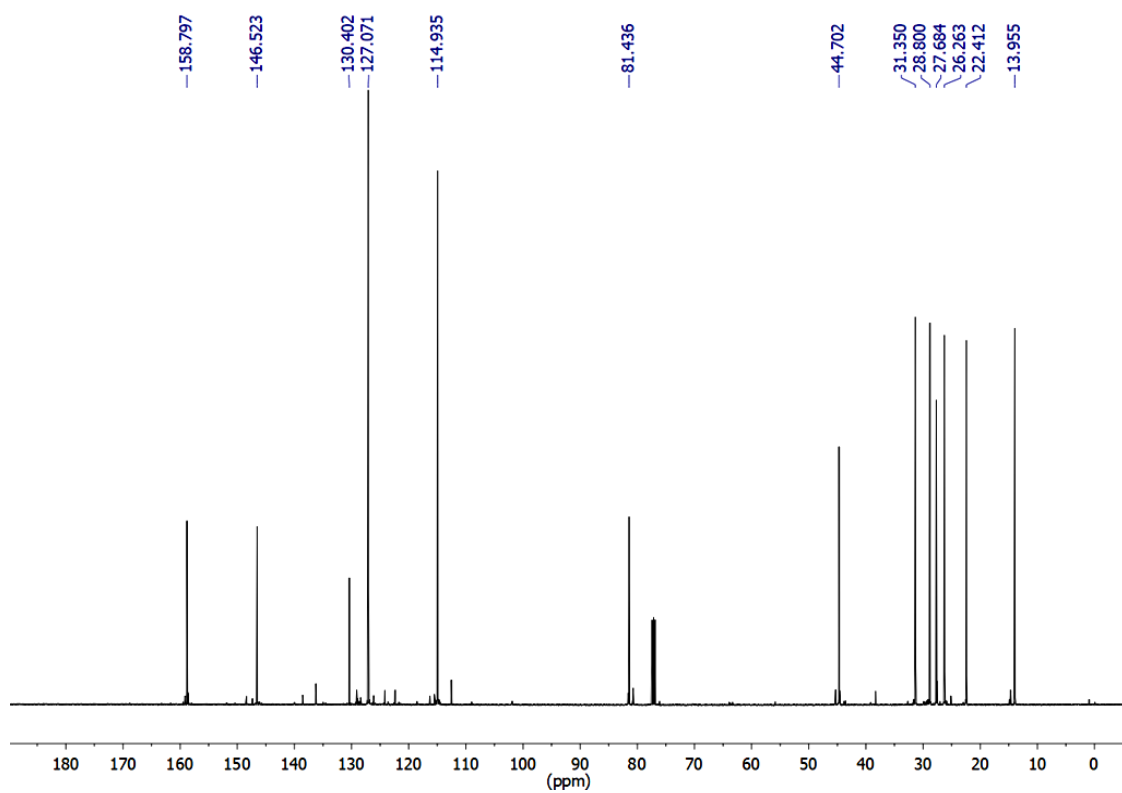
Espectro 110. Espectro de RMN de <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, 125 MHz) do composto **46a**.

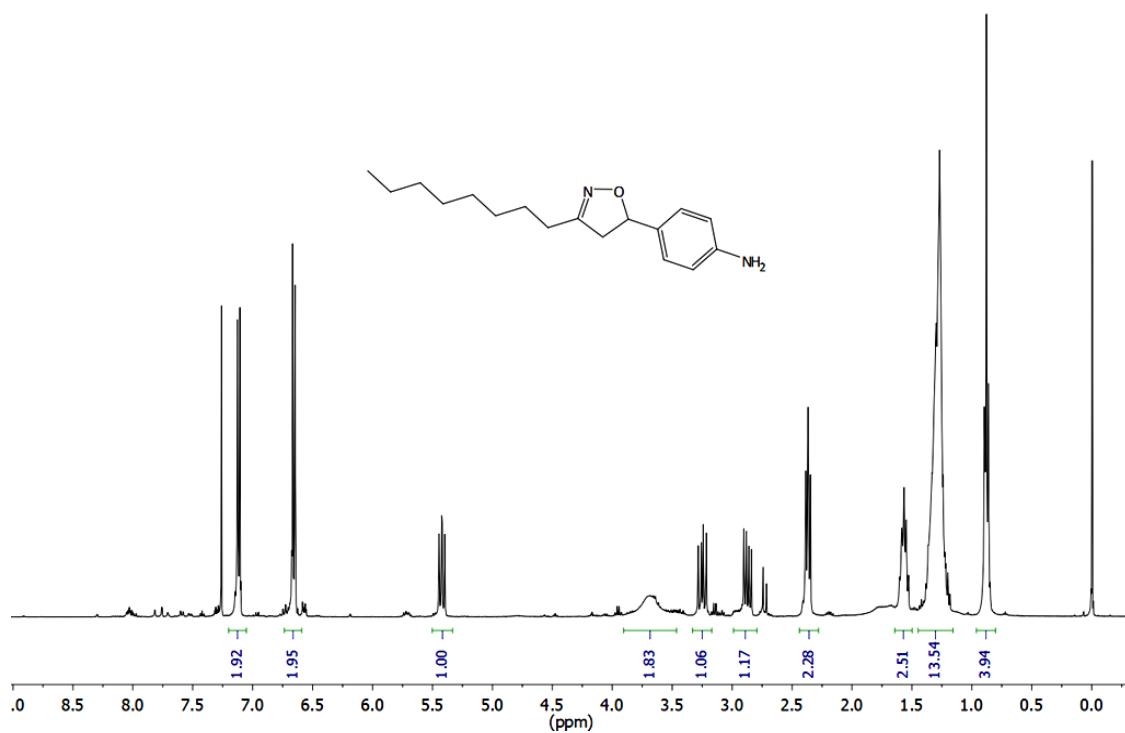
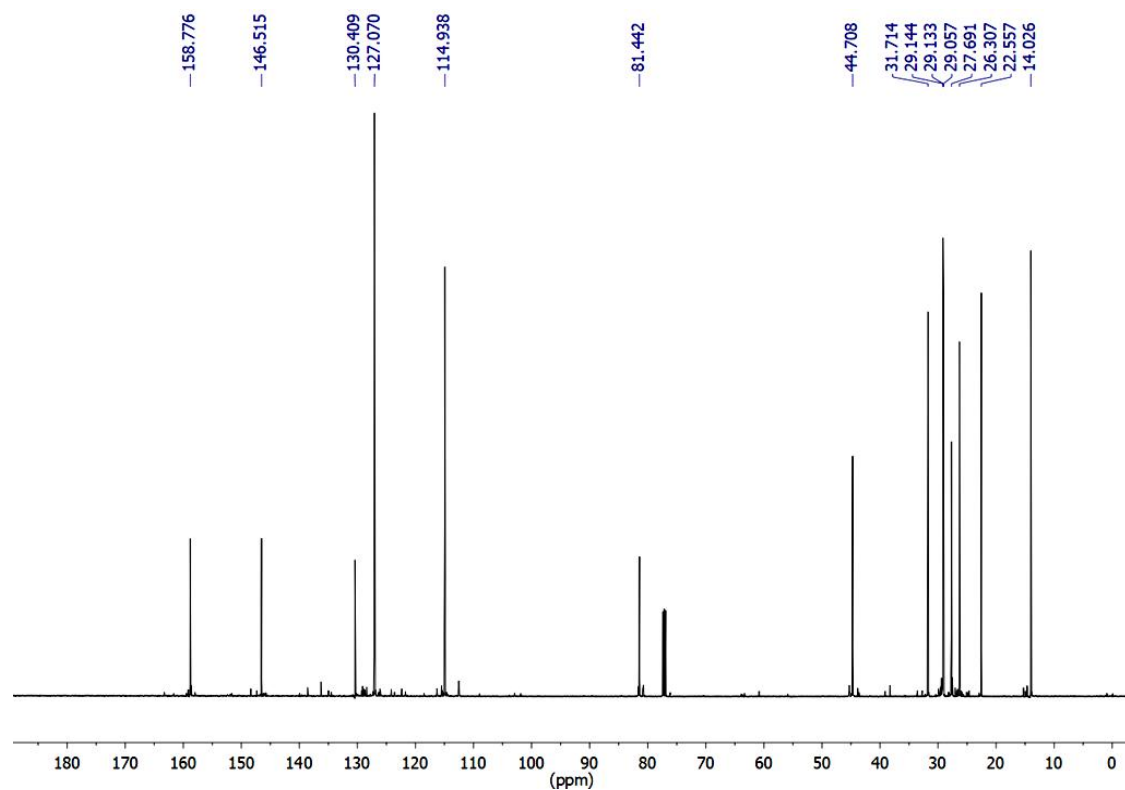


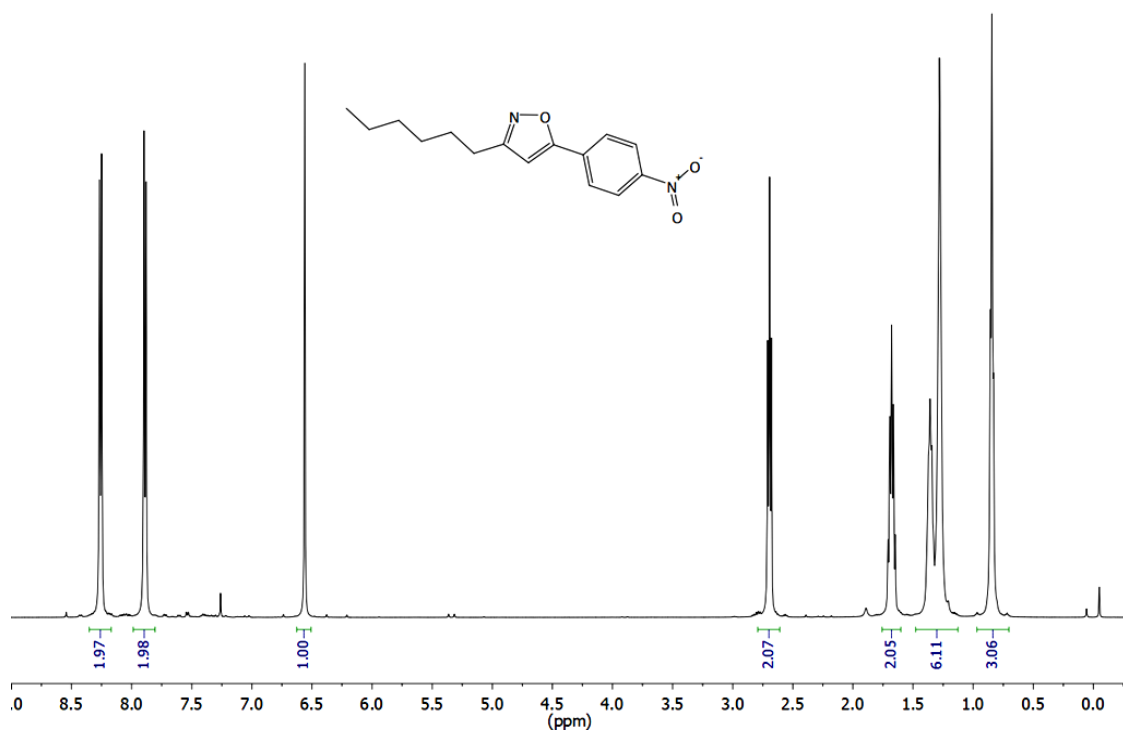
Espectro 111. Espectro de RMN de <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz) do composto **46b**.



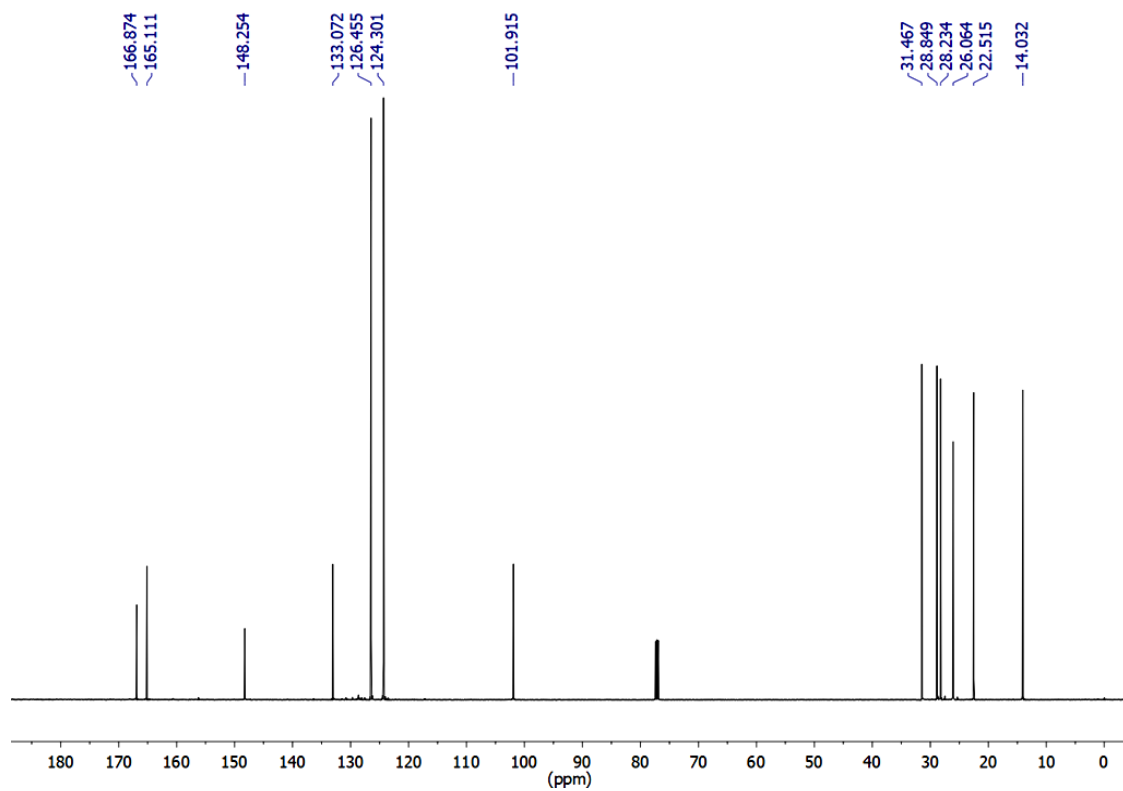
Espectro 112. Espectro de RMN de <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, 125 MHz) do composto **46b**.

Espectro 113. Espectro de RMN de <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz) do composto **47a**.Espectro 114. Espectro de RMN de <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, 125 MHz) do composto **47a**.

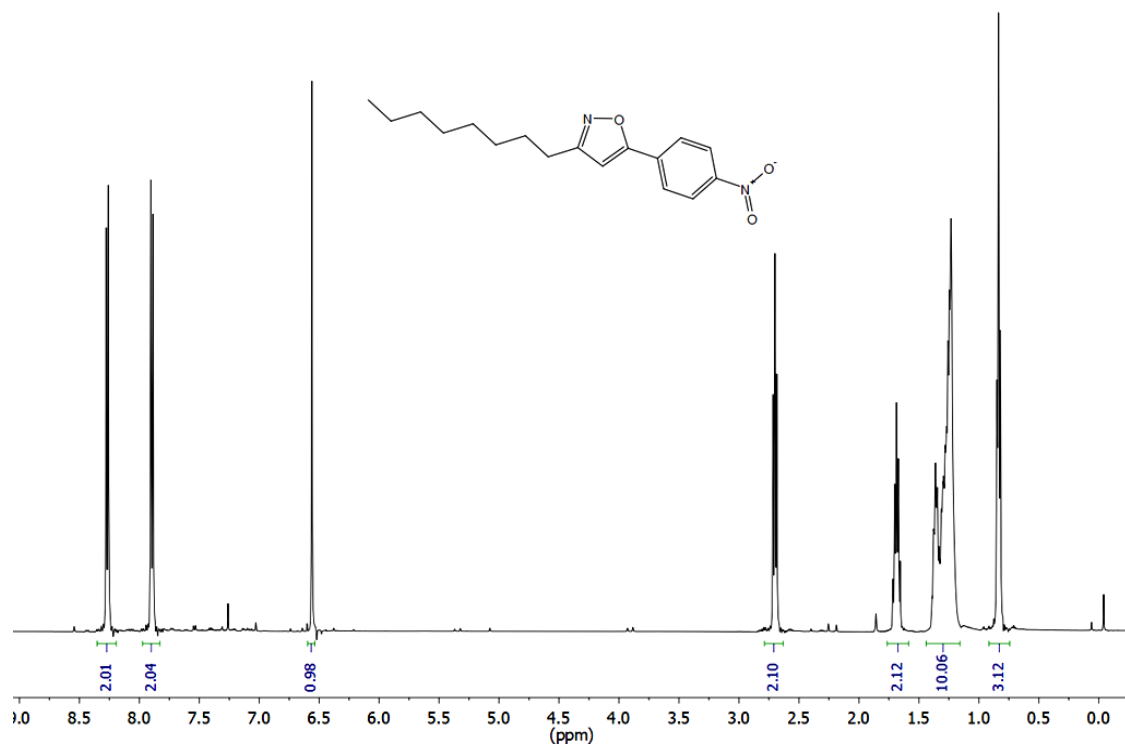
Espectro 115. Espectro de RMN de <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz) do composto **47b**.Espectro 116. Espectro de RMN de <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, 125 MHz) do composto **47b**.



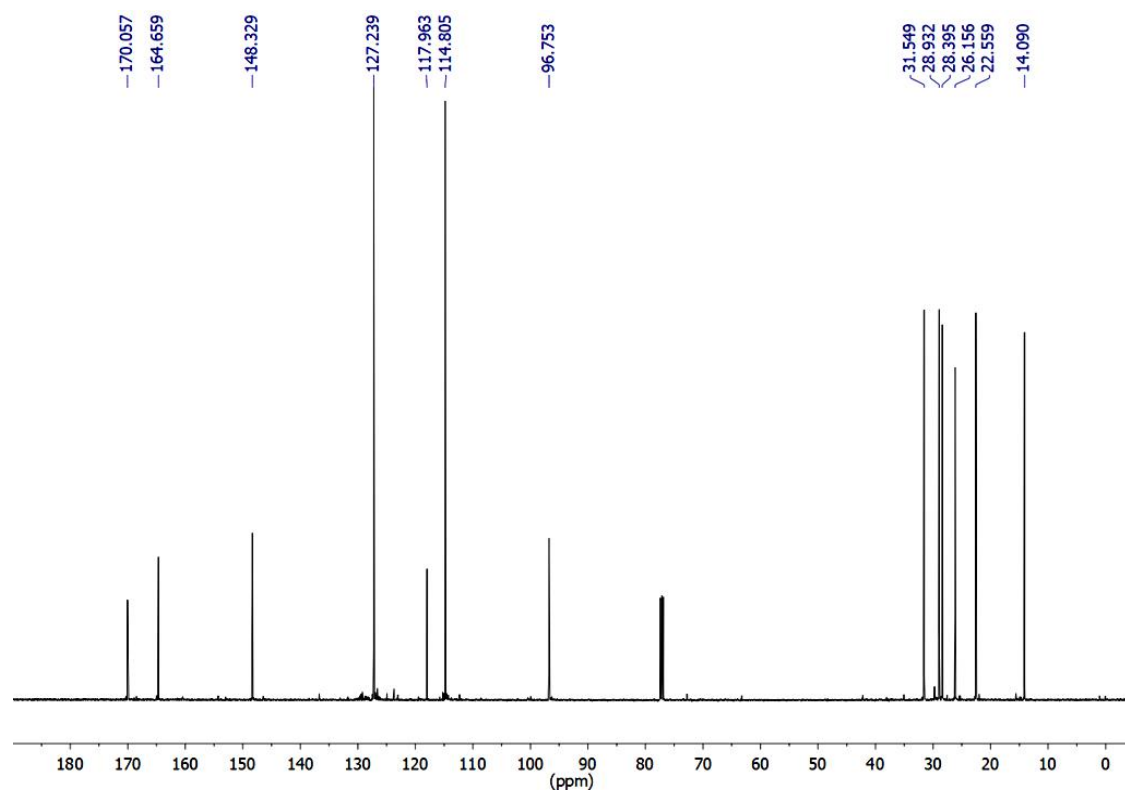
Espectro 117. Espectro de RMN de <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz) do composto **48a**.



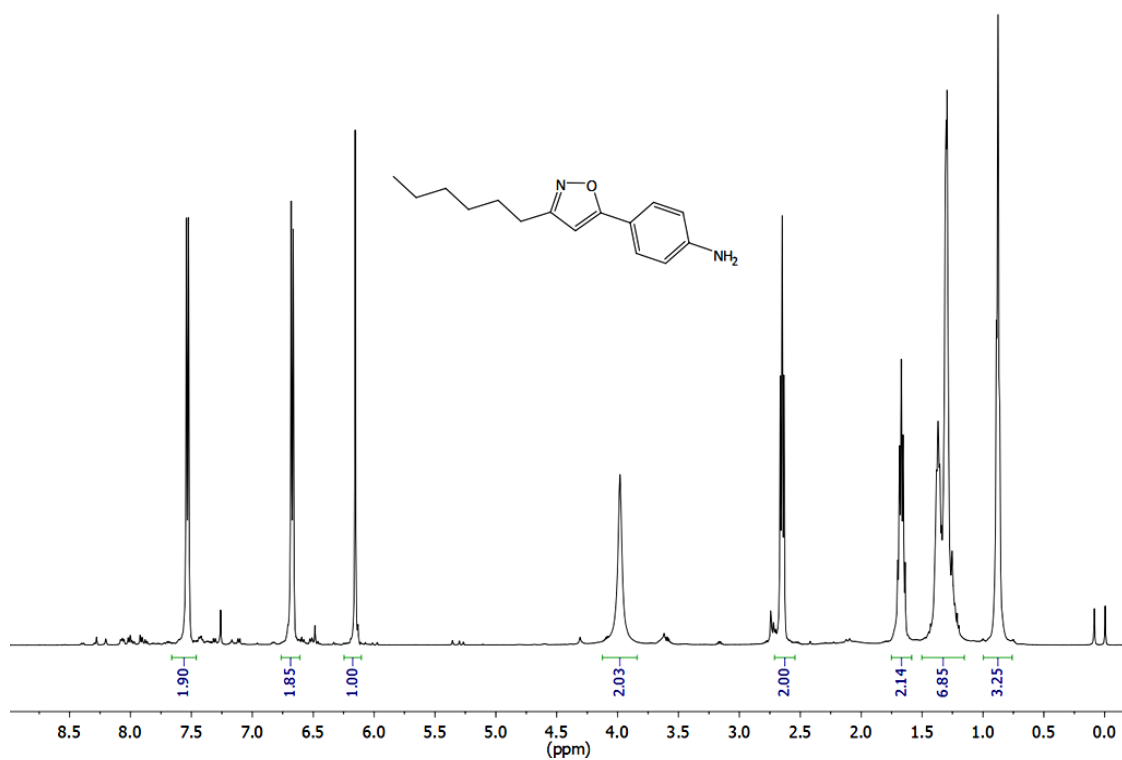
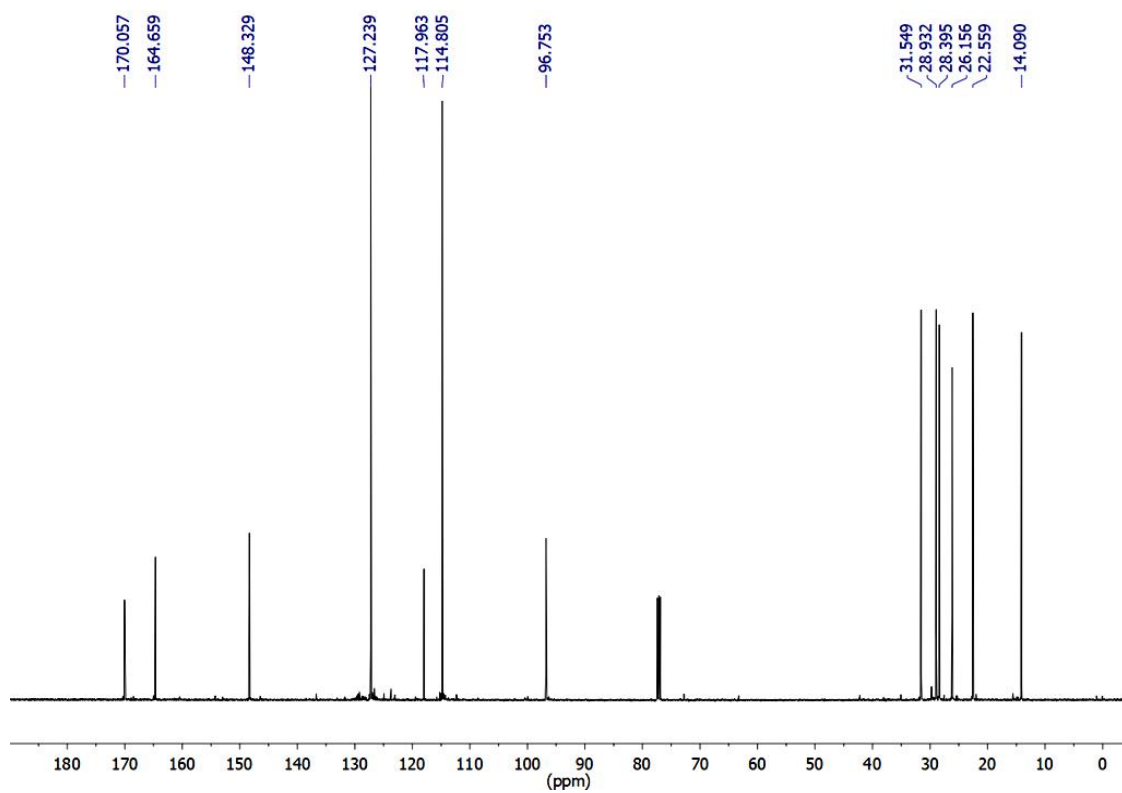
Espectro 118. Espectro de RMN de <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, 125 MHz) do composto **48a**.

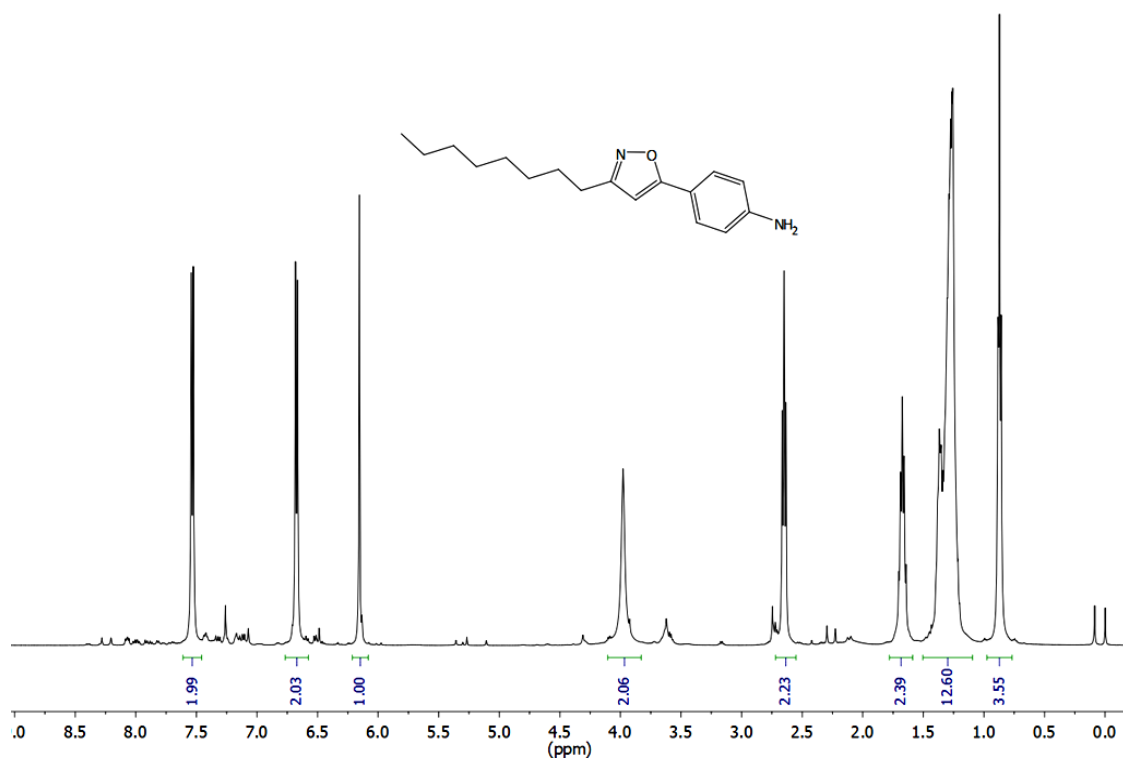
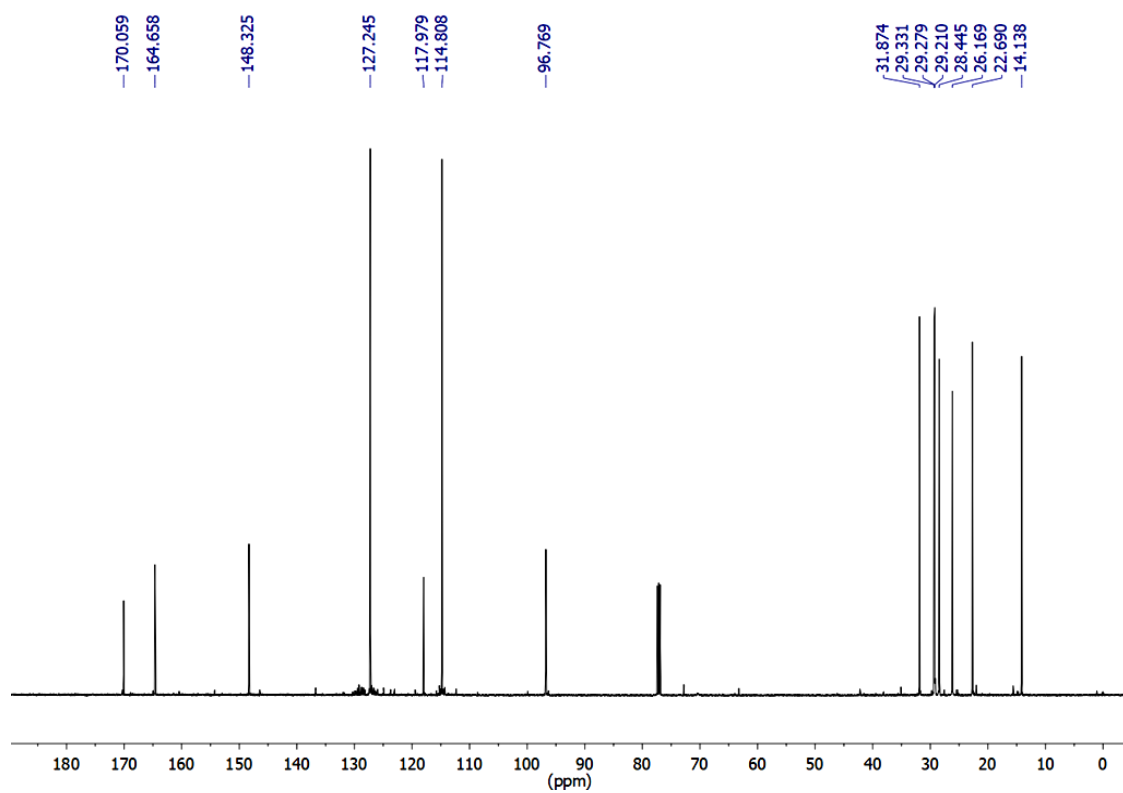


Espectro 119. Espectro de RMN de <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz) do composto **48b**.

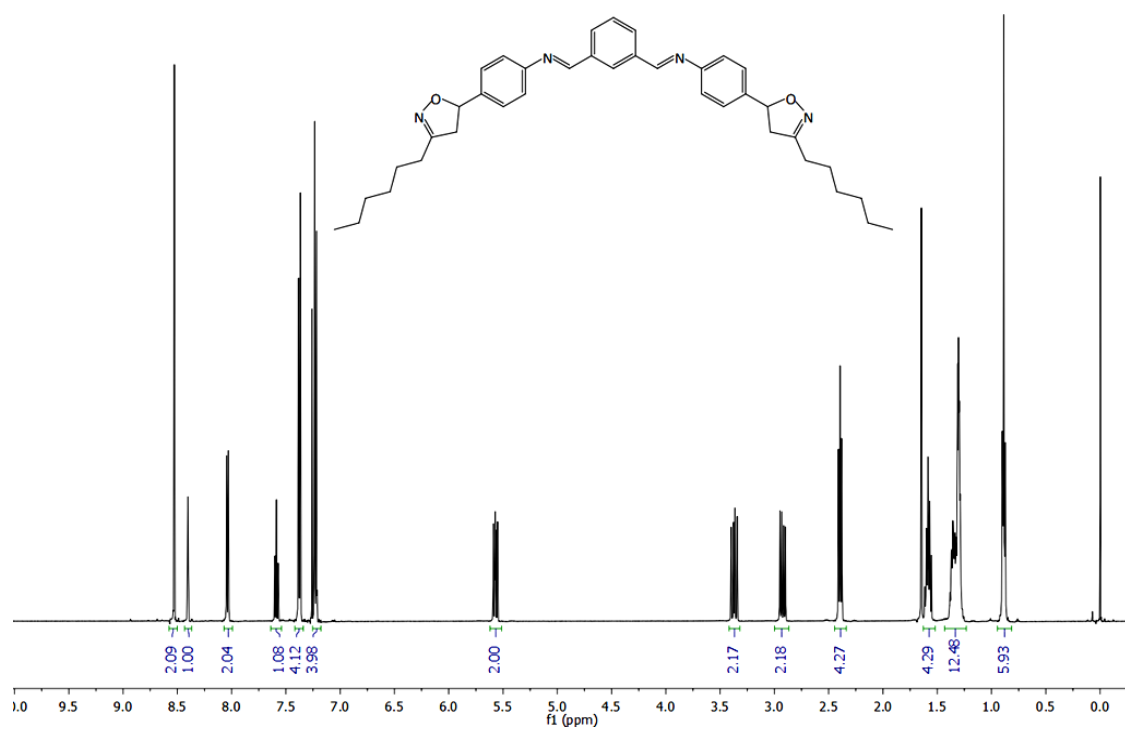


Espectro 120. Espectro de RMN de <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, 125 MHz) do composto **48b**.

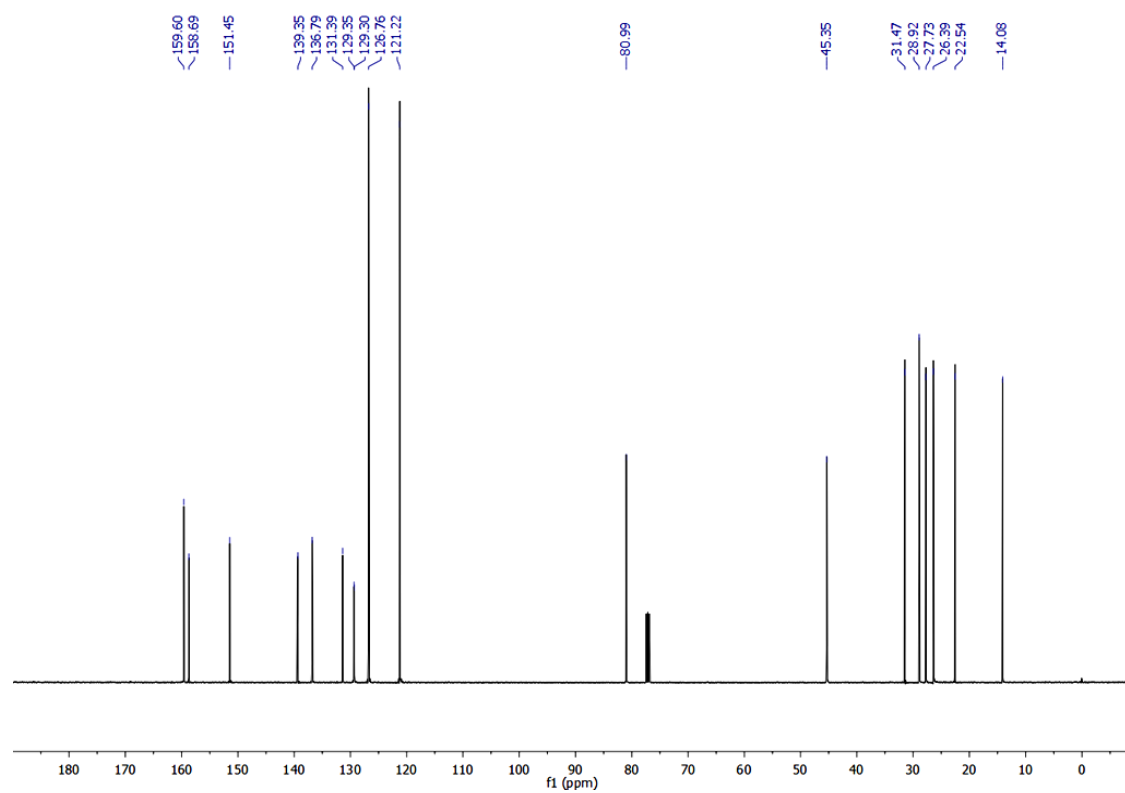
Espectro 121. Espectro de RMN de <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz) do composto **49a**.Espectro 122. Espectro de RMN de <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, 125 MHz) do composto **49a**.

Espectro 123. Espectro de RMN de <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz) do composto **49b**.Espectro 124. Espectro de RMN de <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, 125 MHz) do composto **49b**.

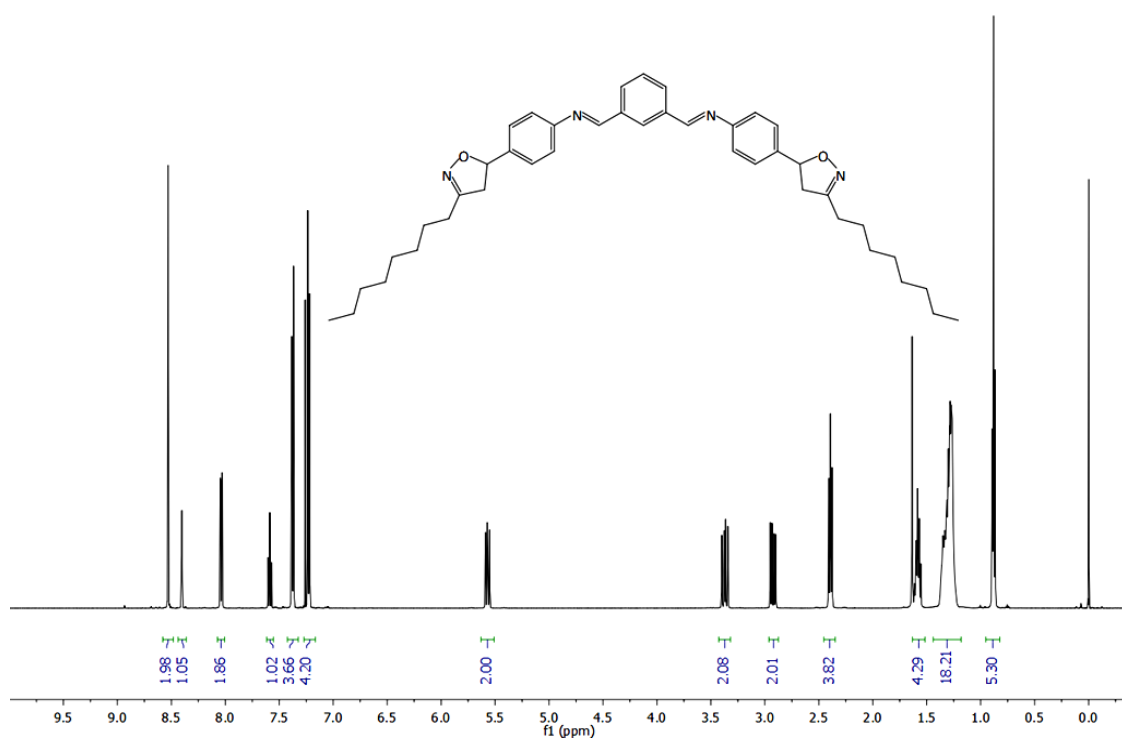




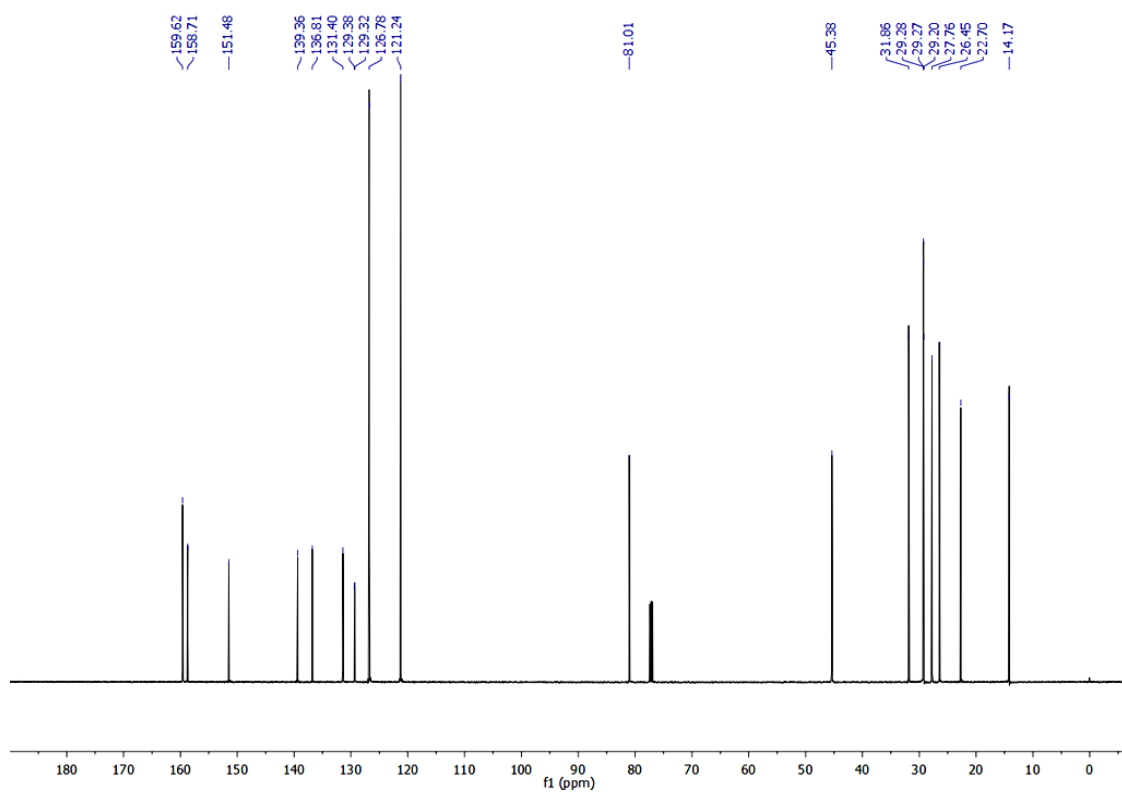
Espectro 125. Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz) do composto **50a**.



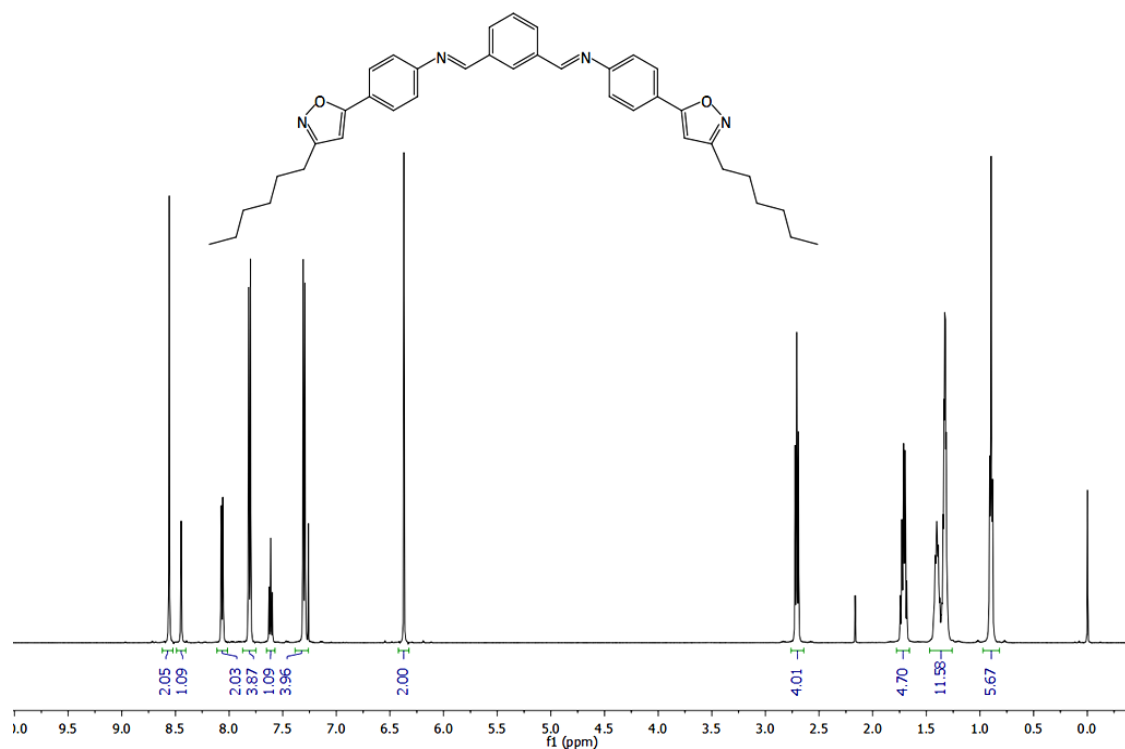
Espectro 126. Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 125 MHz) do composto **50a**.



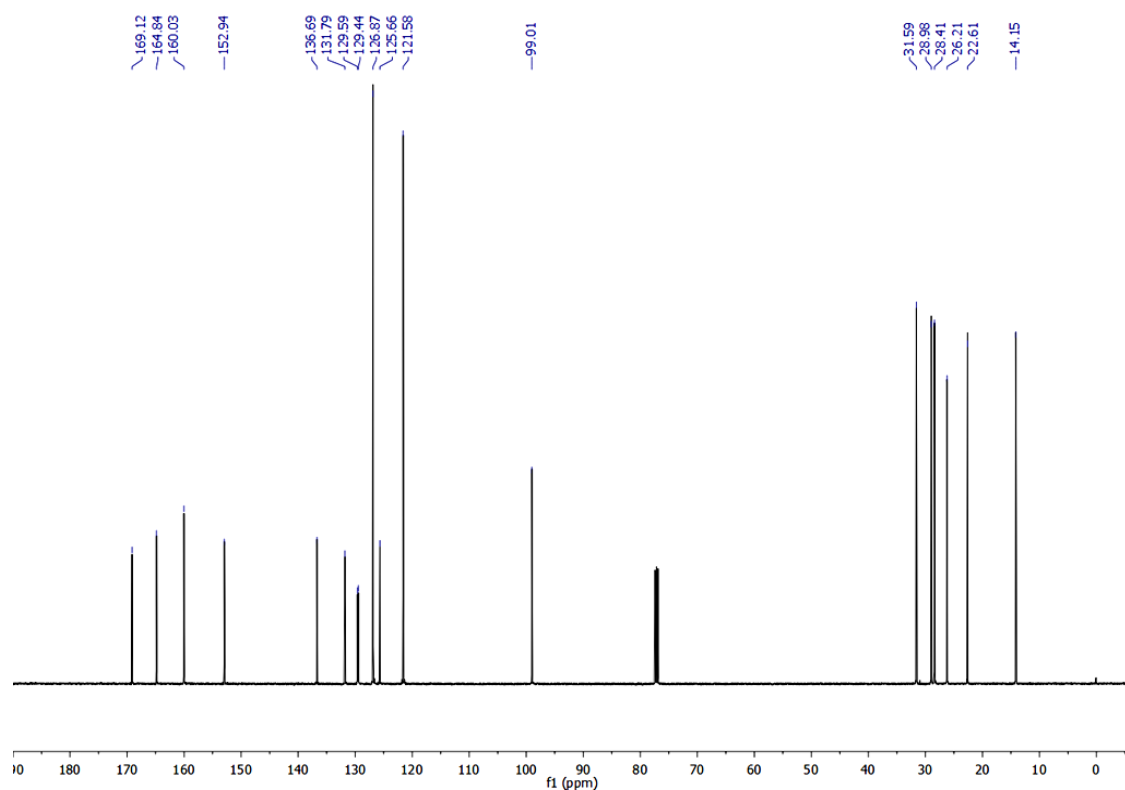
Espectro 127. Espectro de RMN de <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz) do composto **50b**.



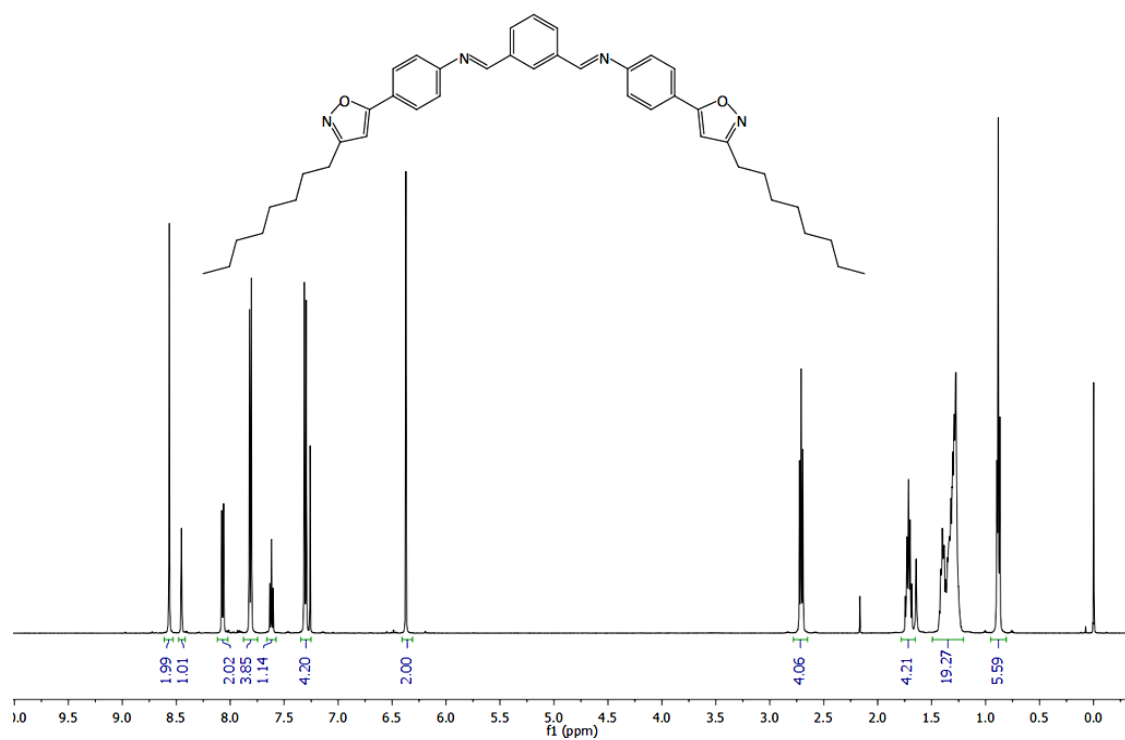
Espectro 128. Espectro de RMN de <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, 125 MHz) do composto **50b**.



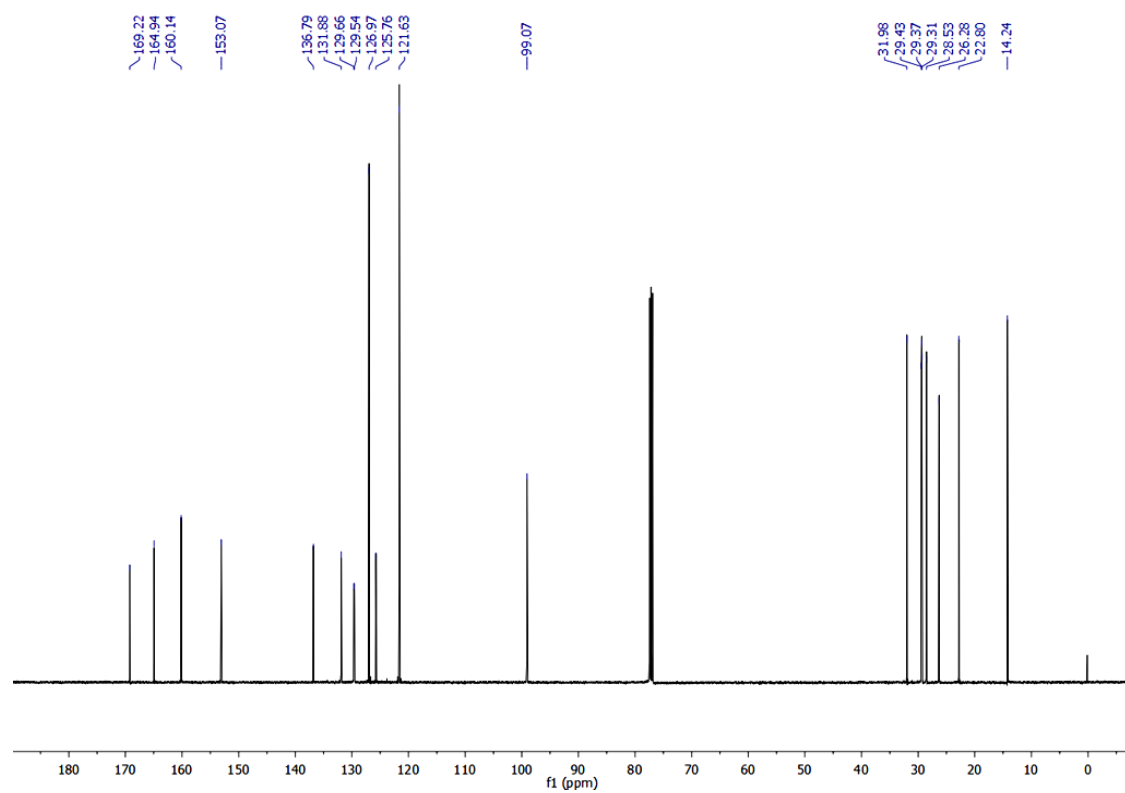
Espectro 129. Espectro de RMN de <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz) do composto **51a**.



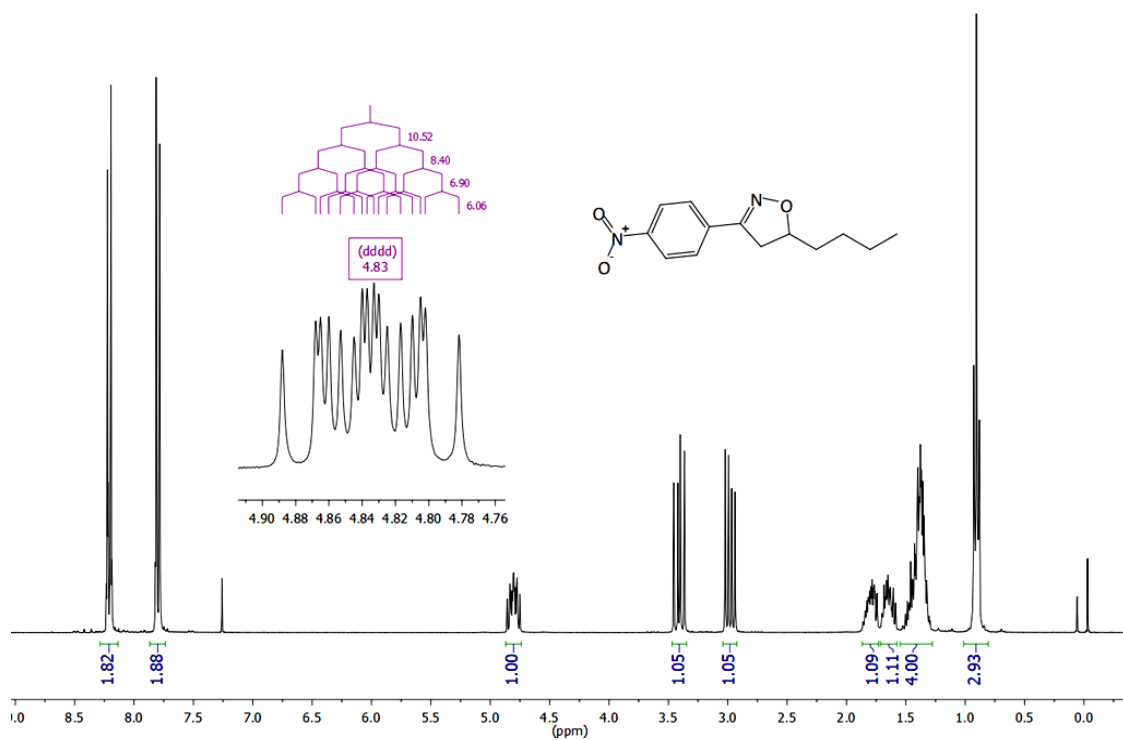
Espectro 130. Espectro de RMN de <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, 125 MHz) do composto **51a**.



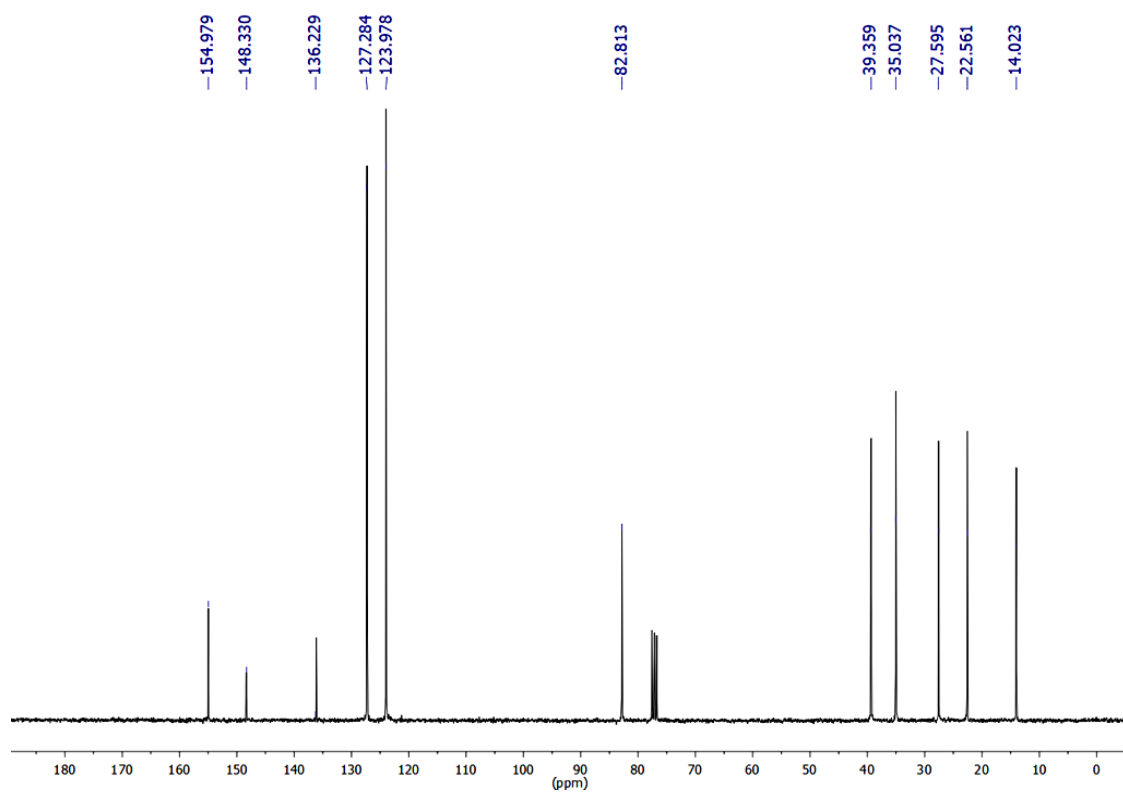
Espectro 131. Espectro de RMN de <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz) do composto **51b**.



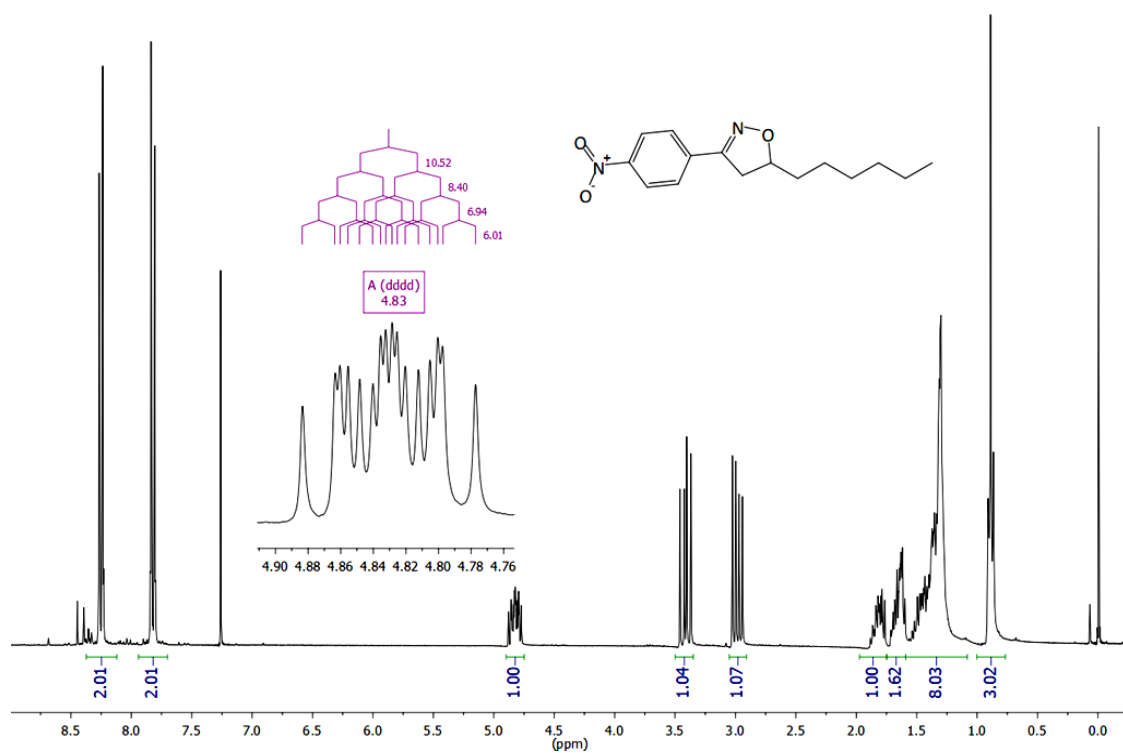
Espectro 132. Espectro de RMN de <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, 125 MHz) do composto **51b**.



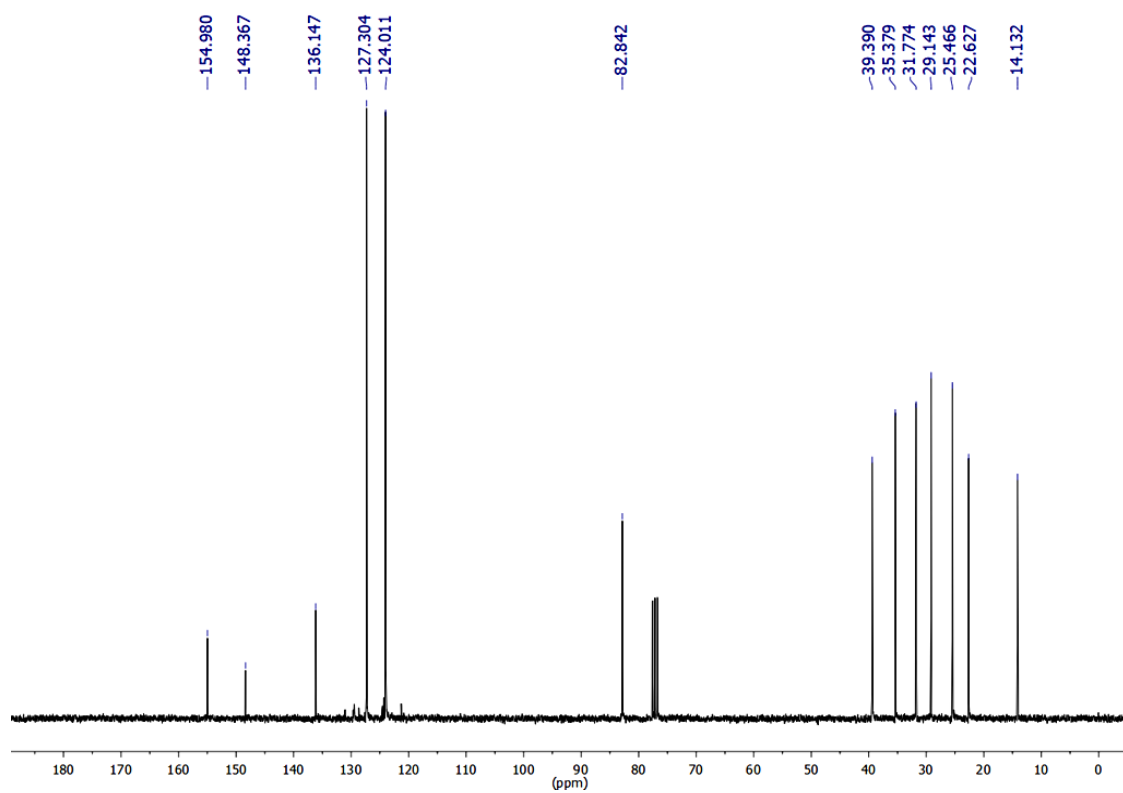
Espectro 133. Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz) do composto **52a**.



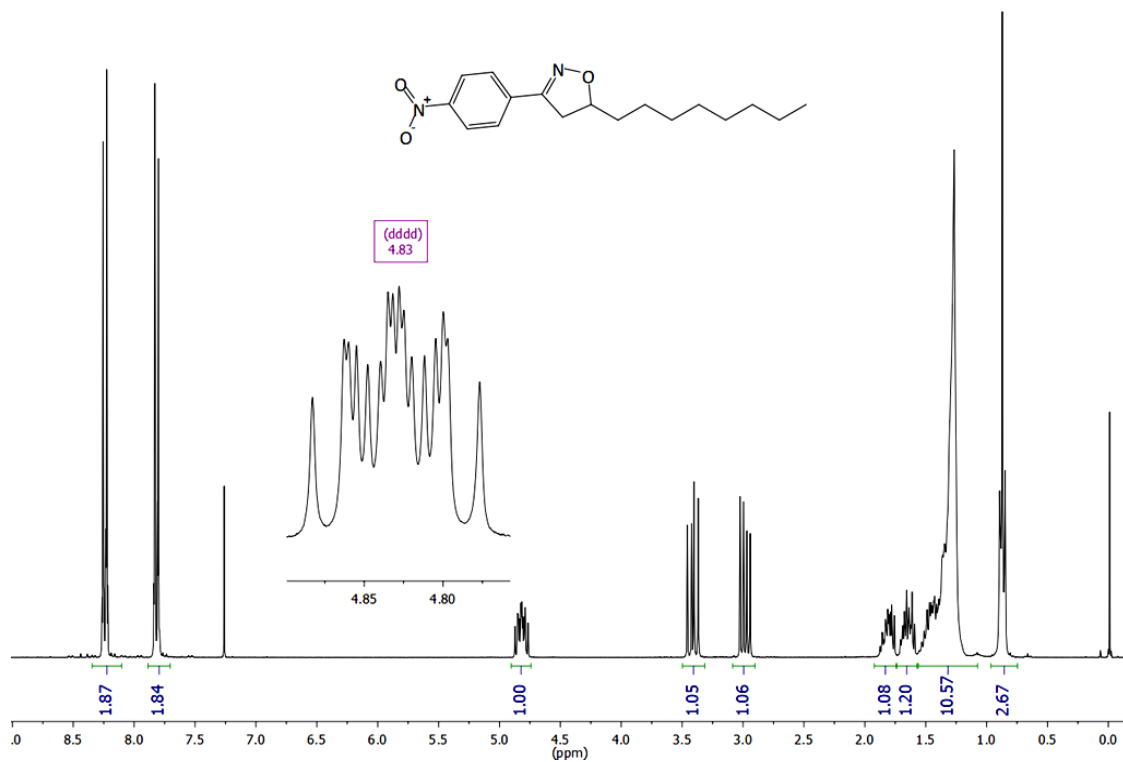
Espectro 134. Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz) do composto **52a**.



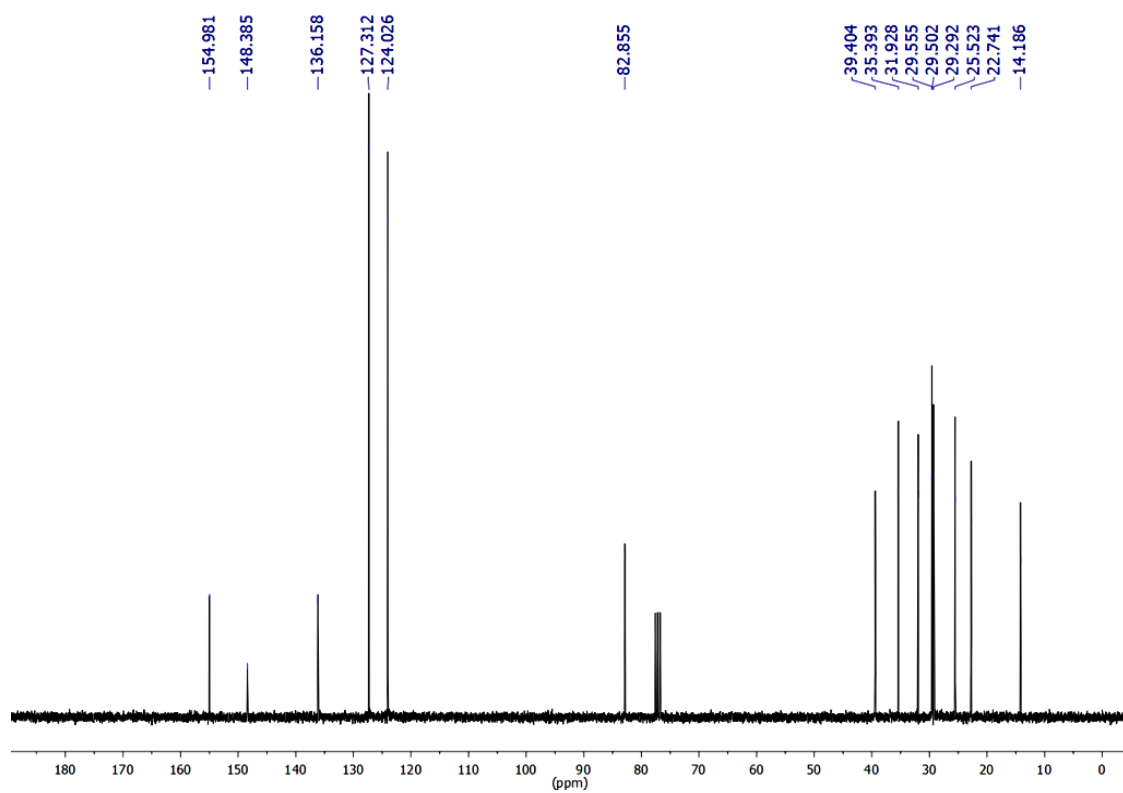
Espectro 135. Espectro de RMN de <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz) do composto **52b**.



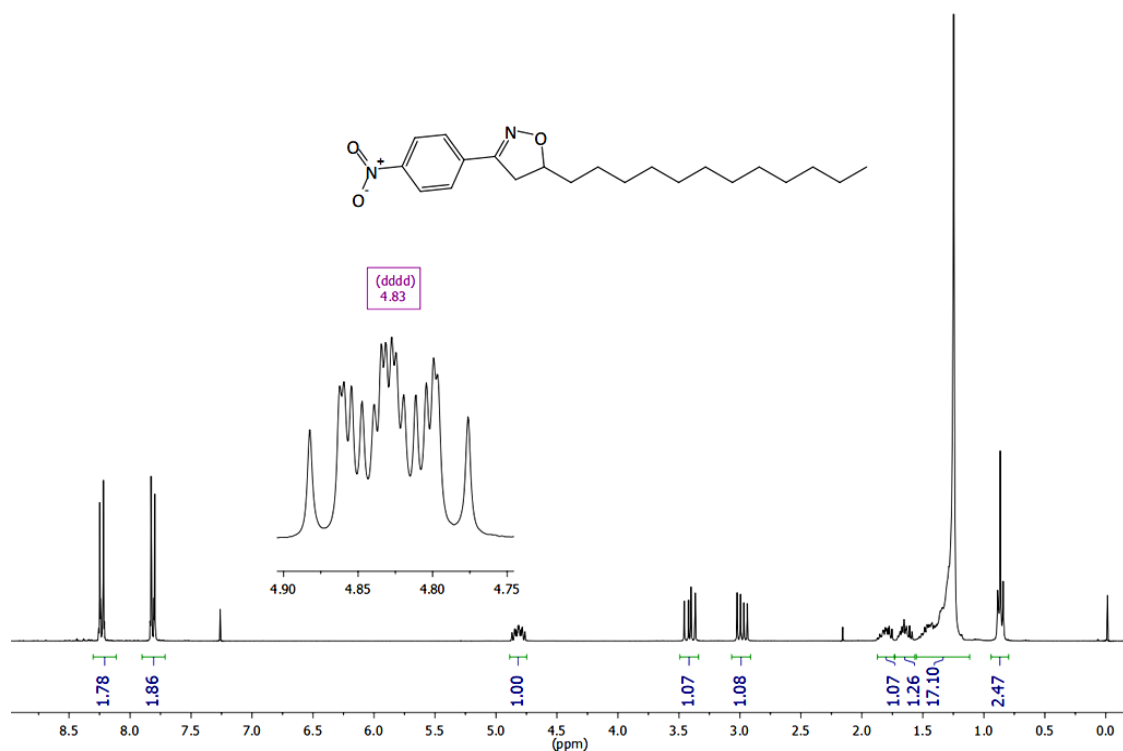
Espectro 136. Espectro de RMN de <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz) do composto **52b**.



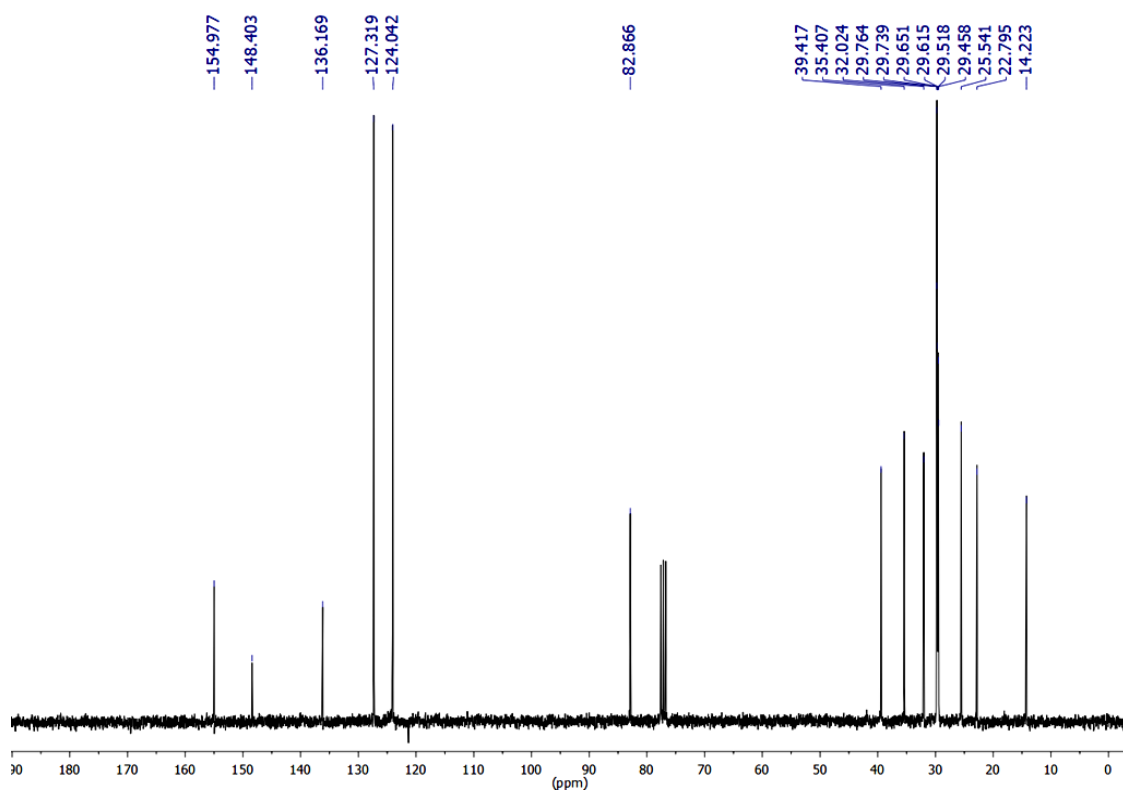
Espectro 137. Espectro de RMN de <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz) do composto **52c**.



Espectro 138. Espectro de RMN de <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz) do composto **52c**.

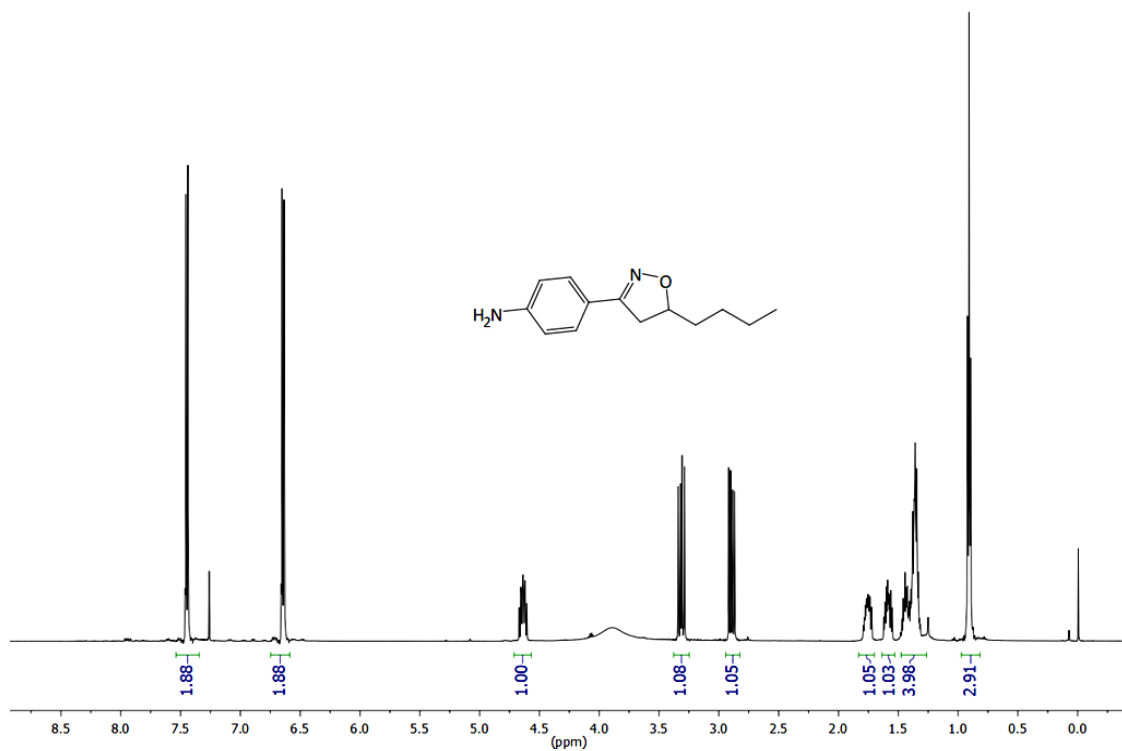


Espectro 139. Espectro de RMN de <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz) do composto **52d**.

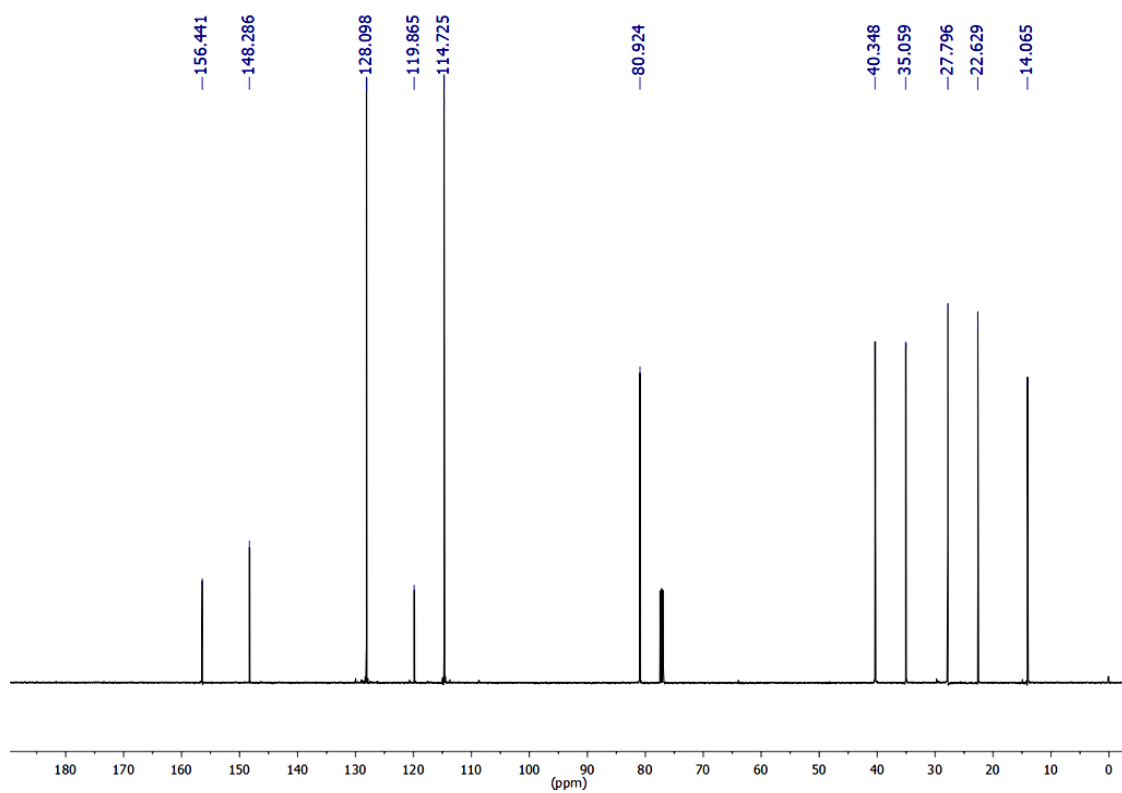


Espectro 140. Espectro de RMN de <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz) do composto **52d**.

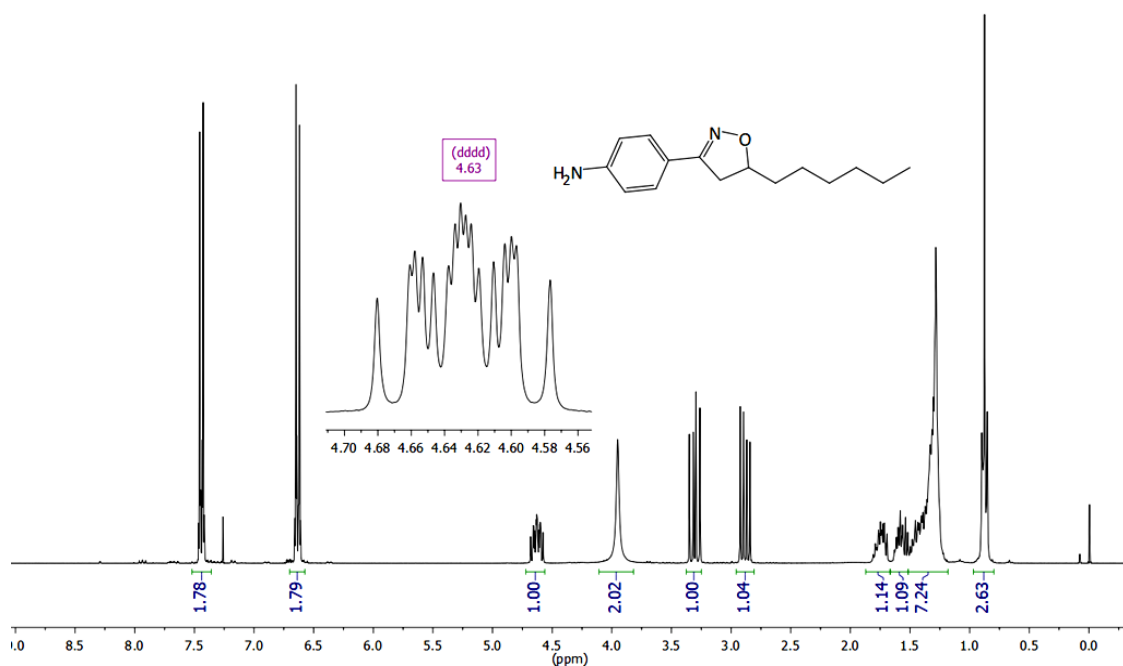
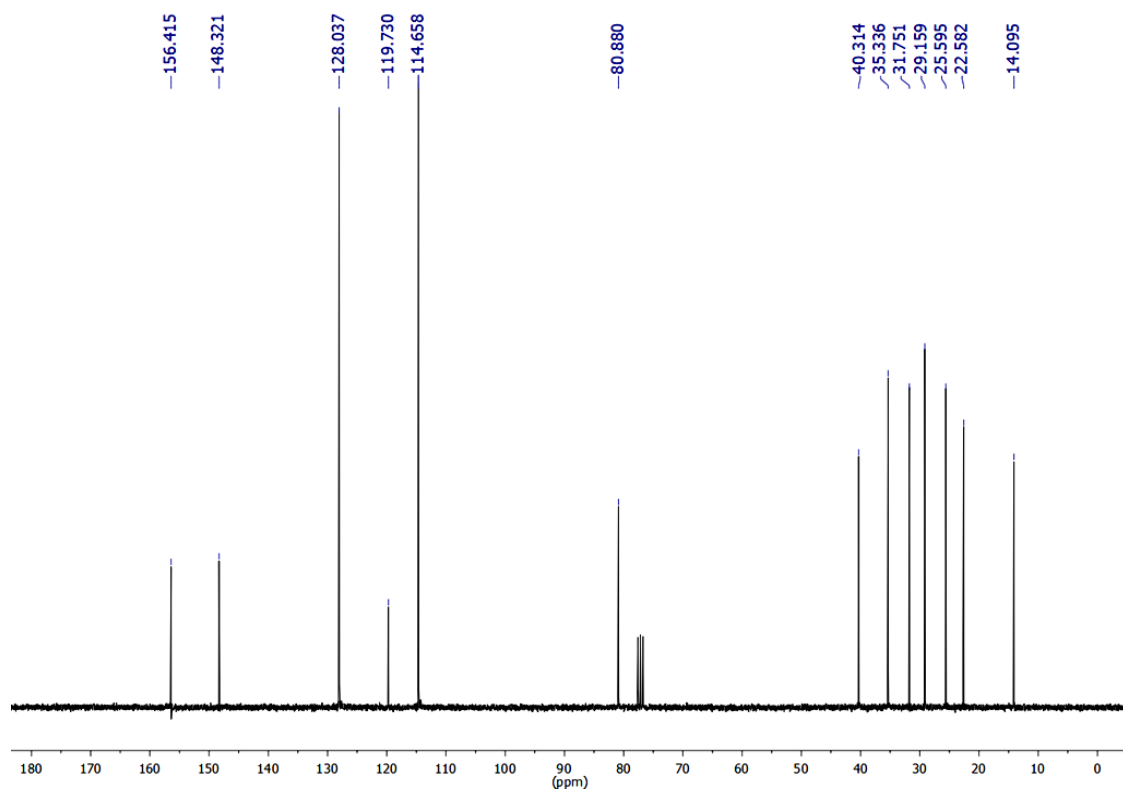


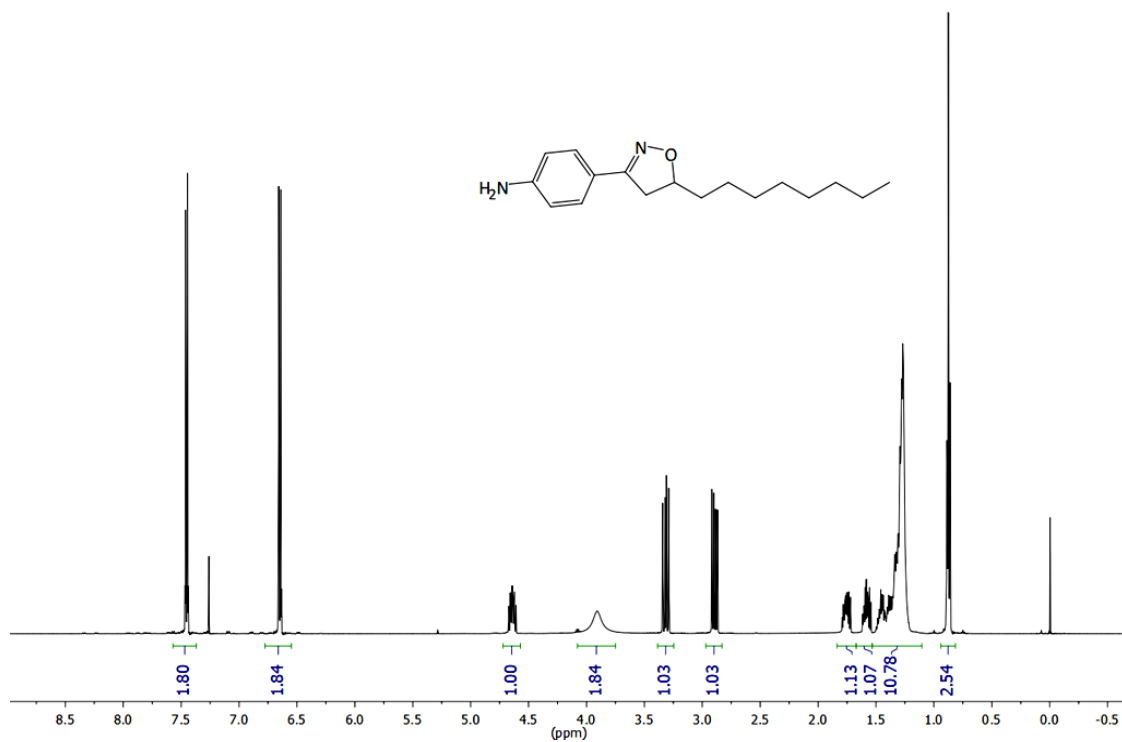
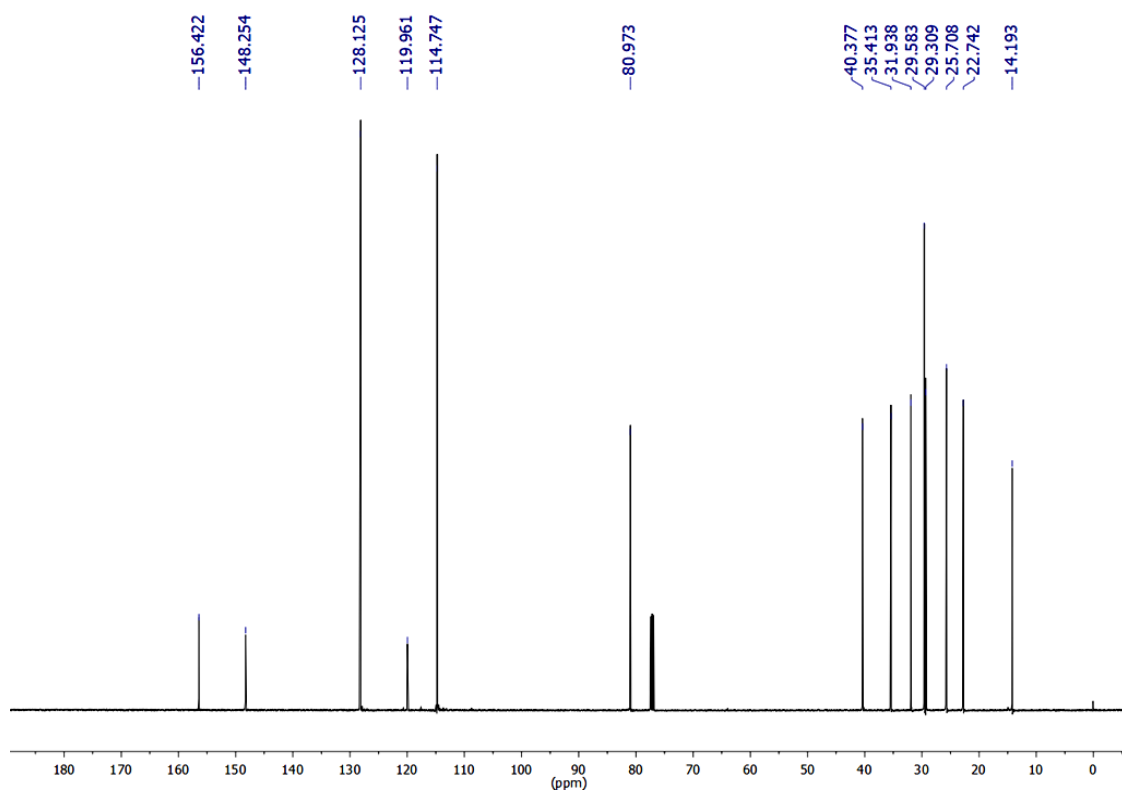


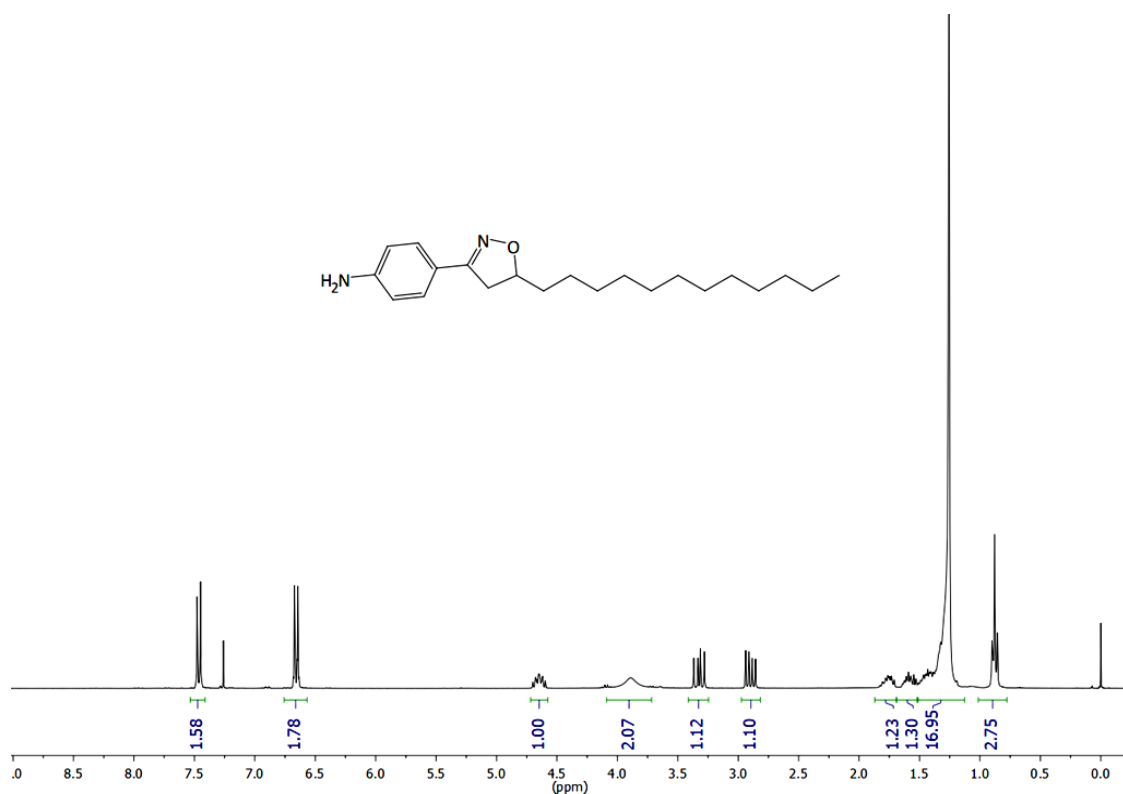
Espectro 141. Espectro de RMN de <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz) do composto **53a**.



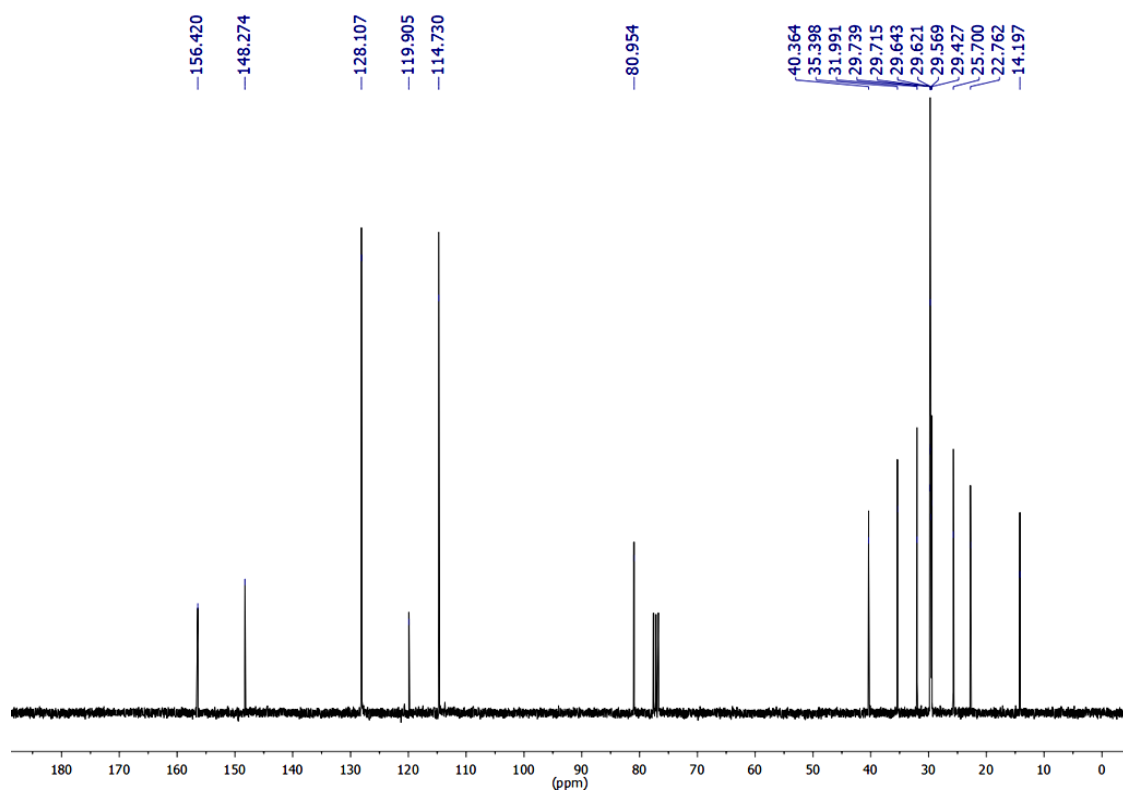
Espectro 142. Espectro de RMN de <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, 125 MHz) do composto **53a**.

Espectro 143. Espectro de RMN de <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz) do composto **53b**.Espectro 144. Espectro de RMN de <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz) do composto **53b**.

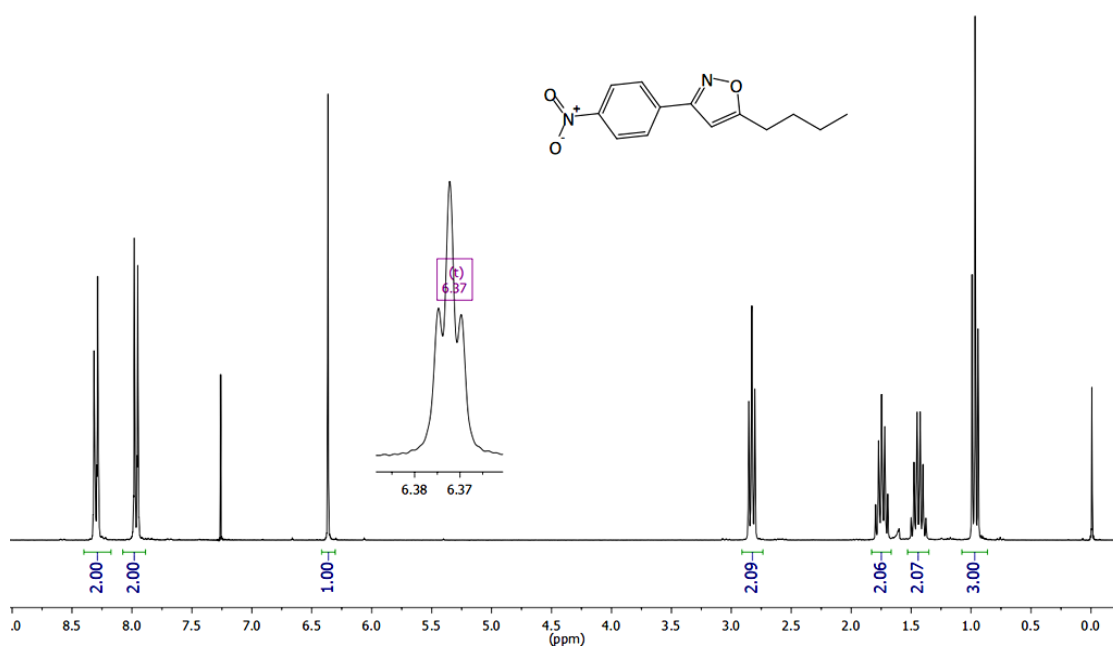
Espectro 145. Espectro de RMN de <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz) do composto **53c**.Espectro 146. Espectro de RMN de <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, 125 MHz) do composto **53c**.



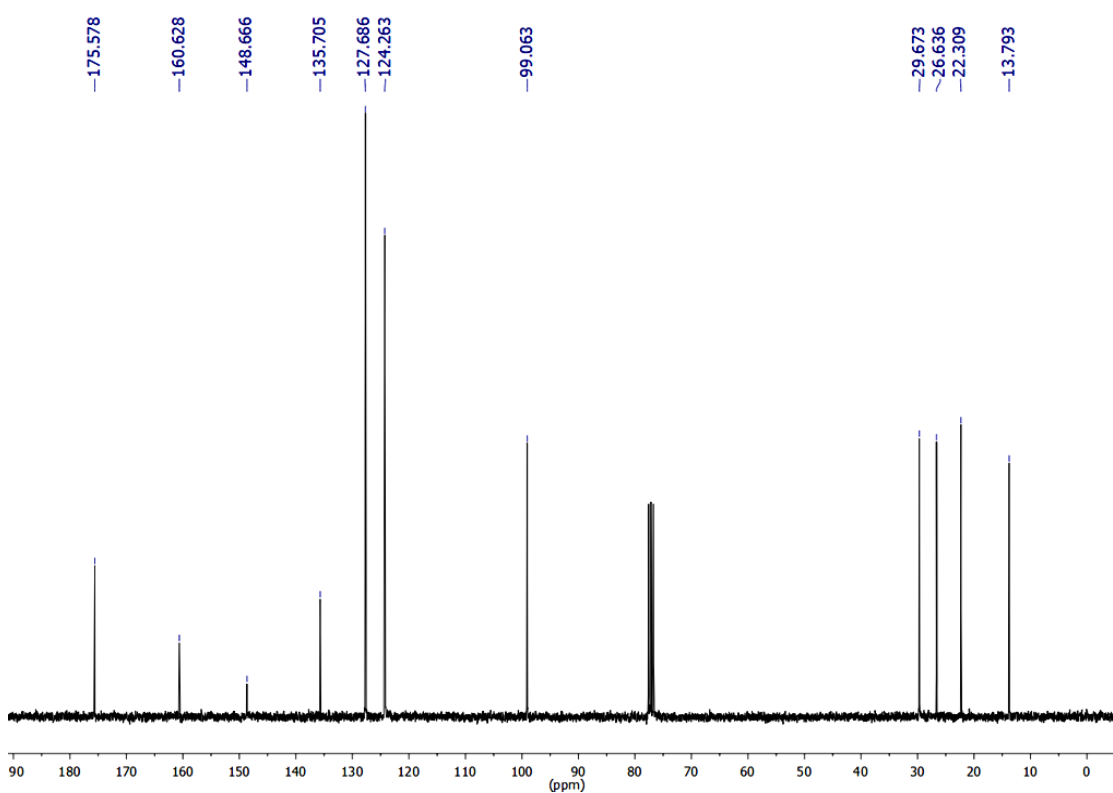
Espectro 147. Espectro de RMN de <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz) do composto **53d**.



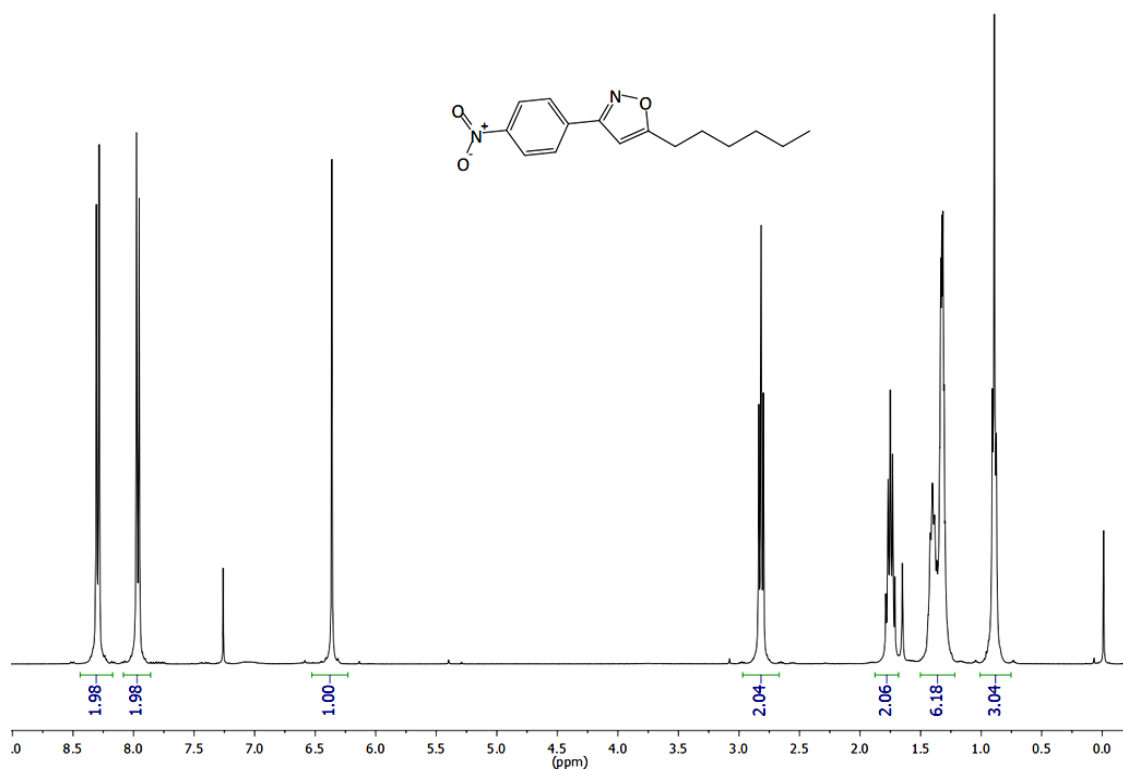
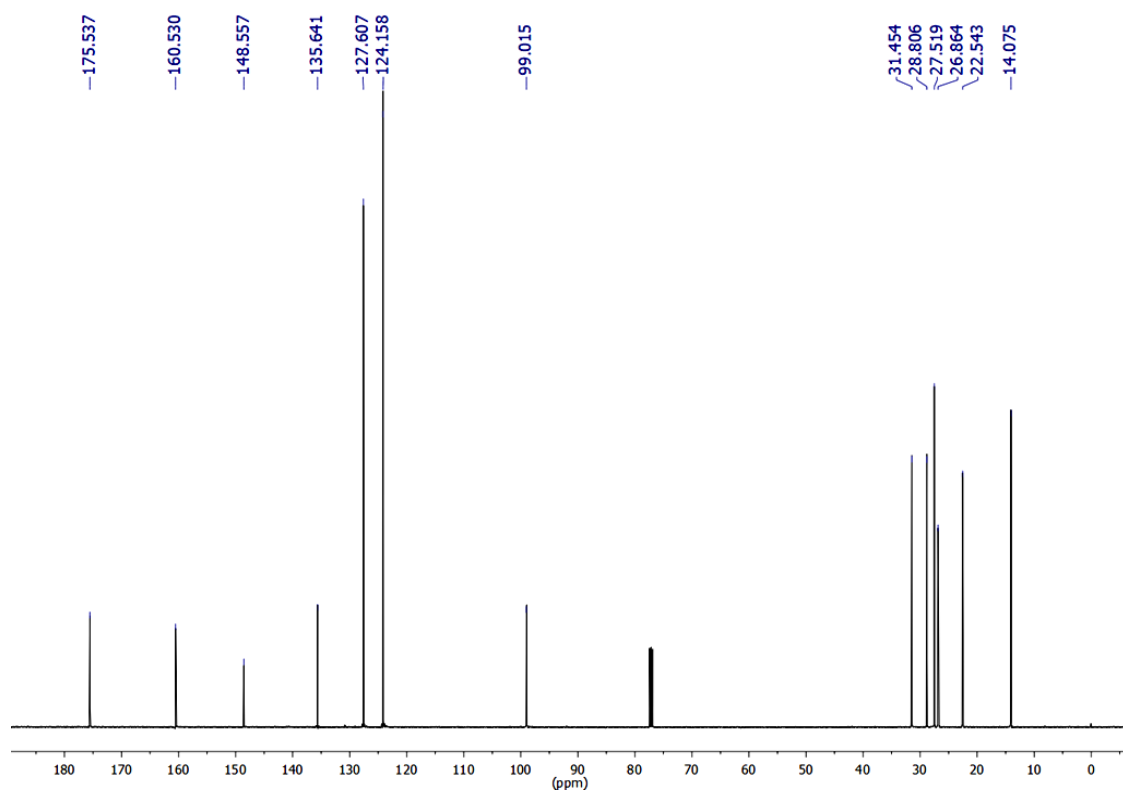
Espectro 148. Espectro de RMN de <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz) do composto **53d**.

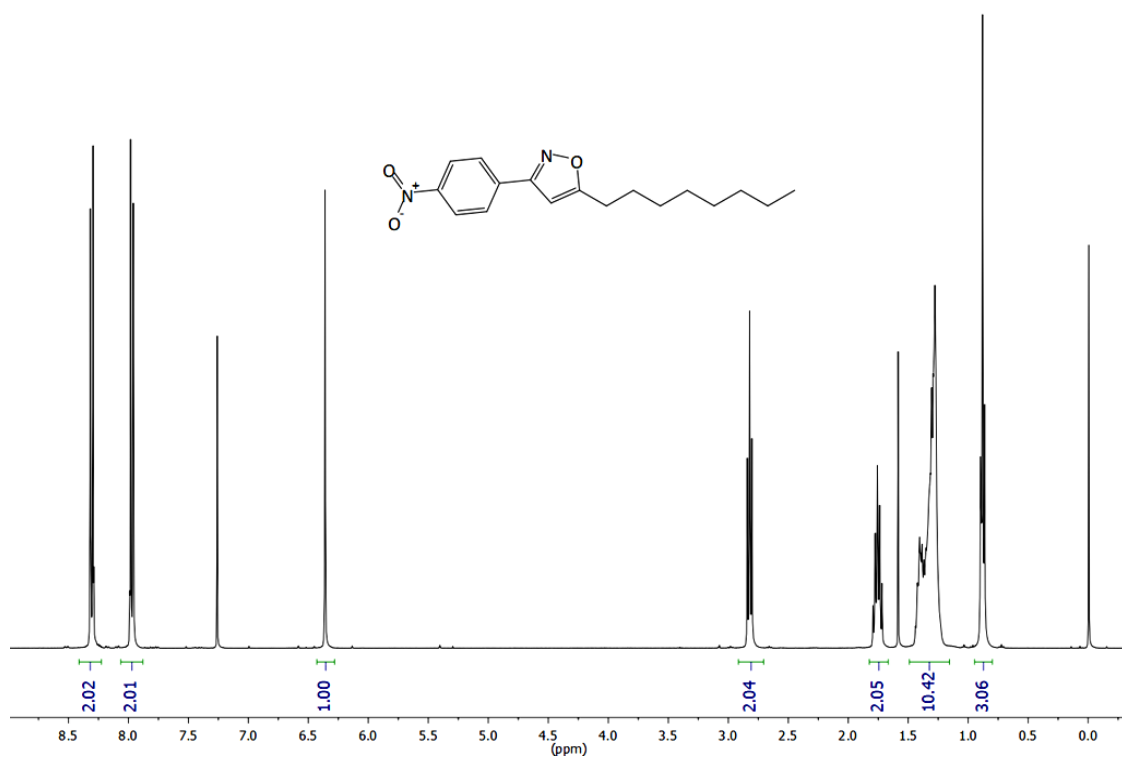
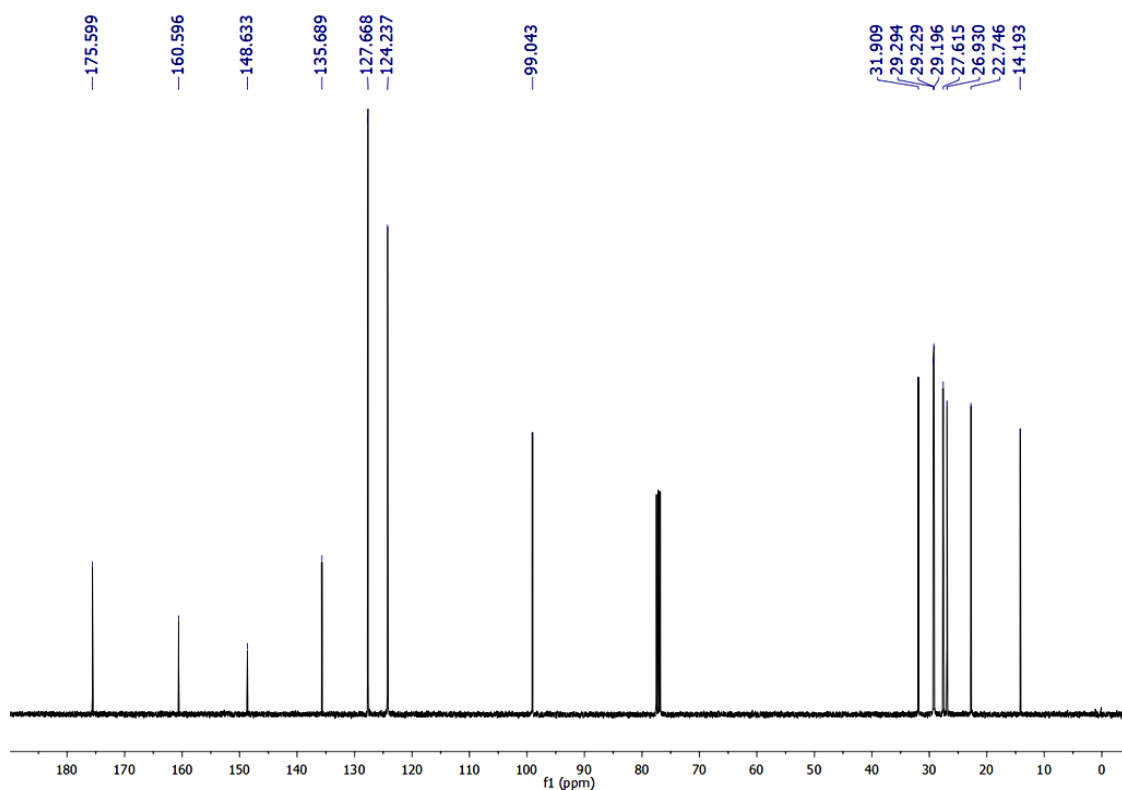


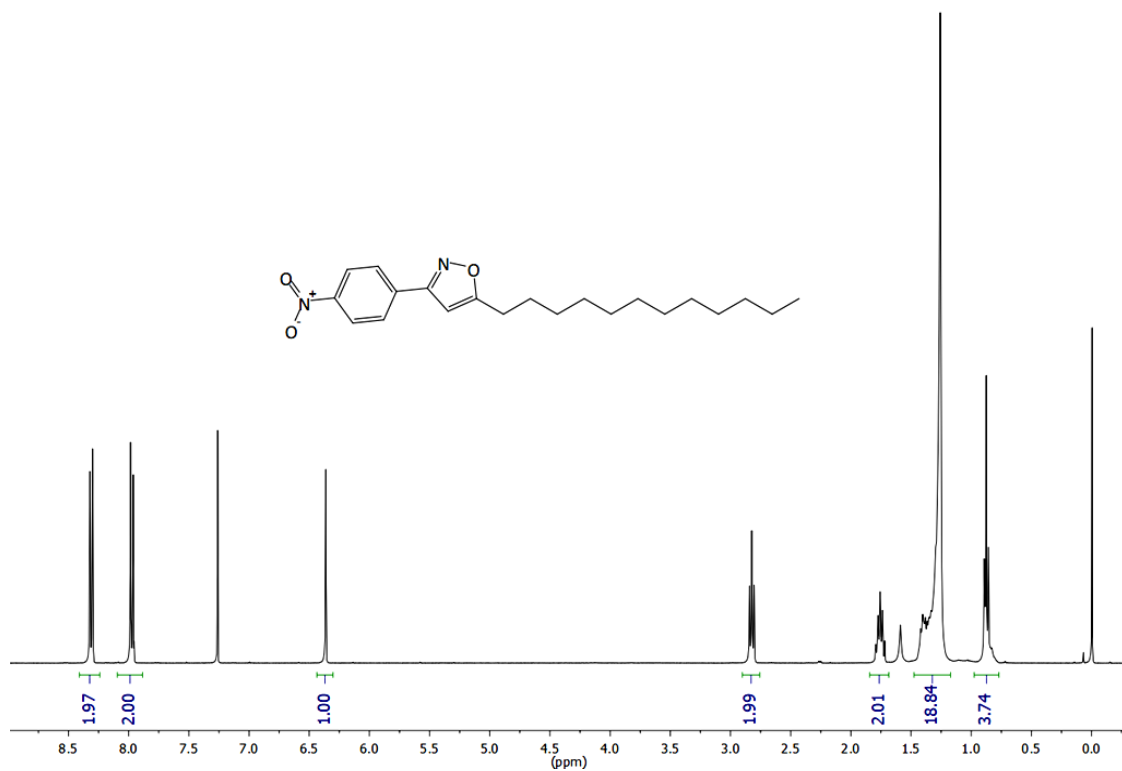
Espectro 149. Espectro de RMN de <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz) do composto **54a**.



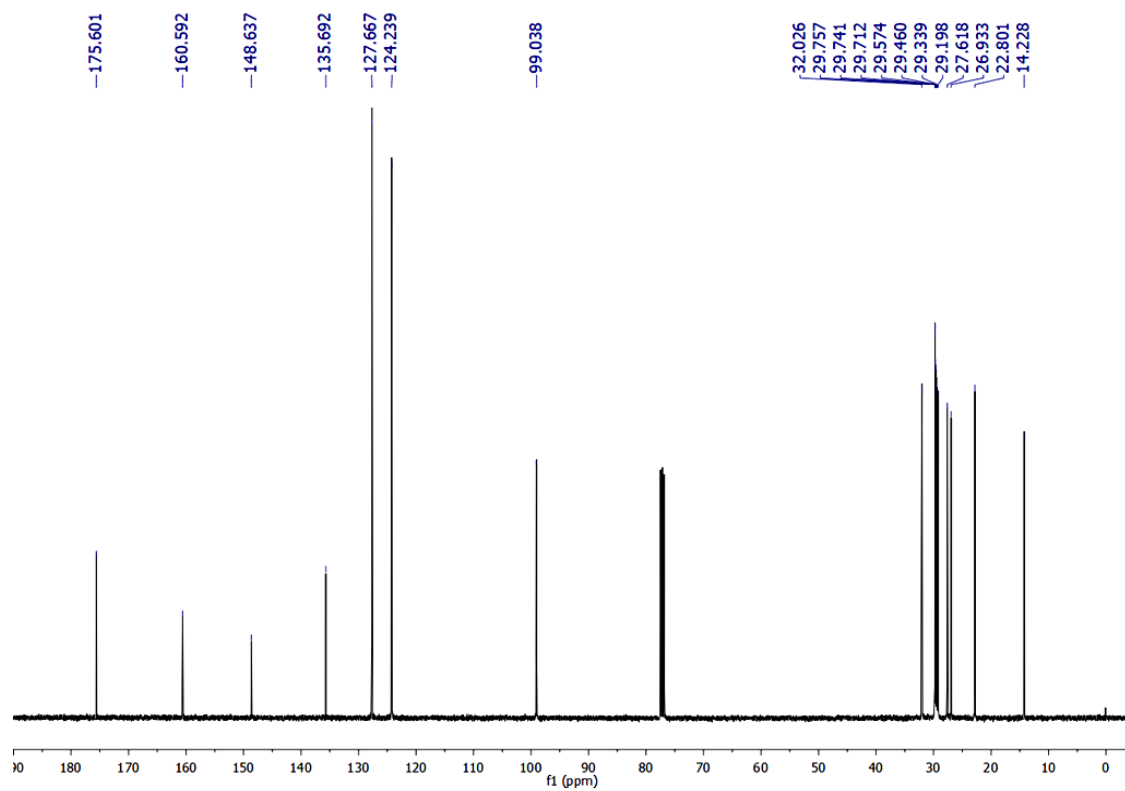
Espectro 150. Espectro de RMN de <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz) do composto **54a**.

Espectro 151. Espectro de RMN de <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz) do composto **54b**.Espectro 152. Espectro de RMN de <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, 125 MHz) do composto **54b**.

Espectro 153. Espectro de RMN de <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz) do composto **54c**.Espectro 154. Espectro de RMN de <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz) do composto **54c**.

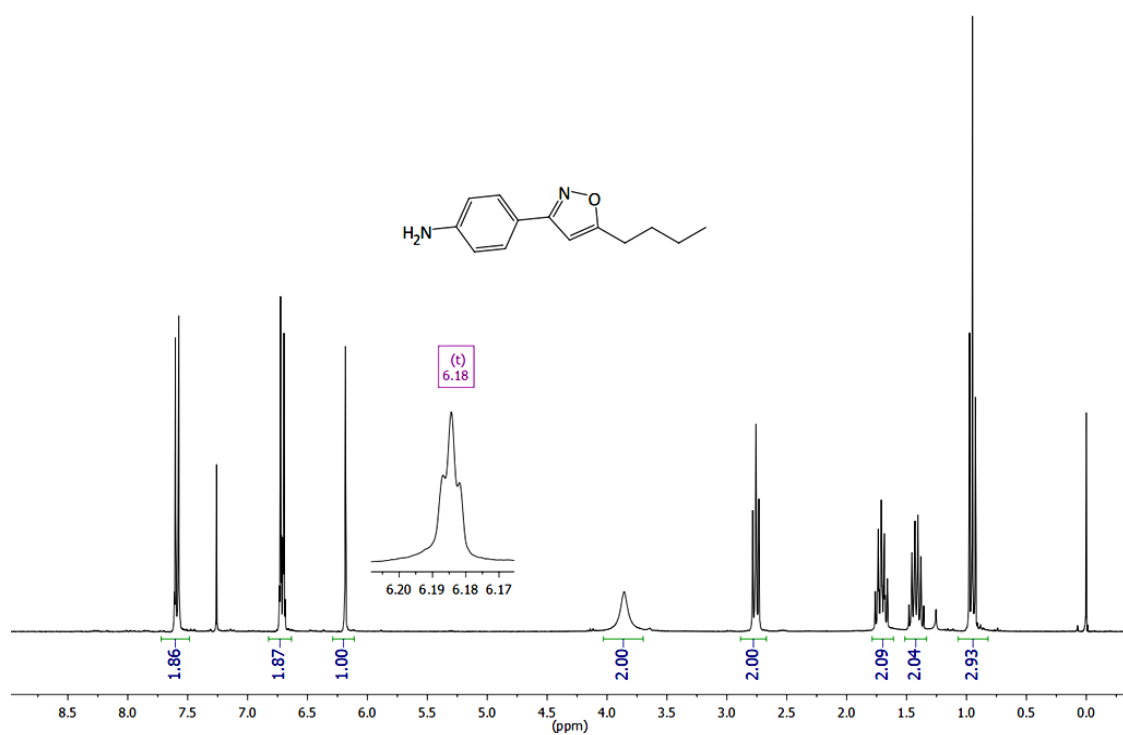
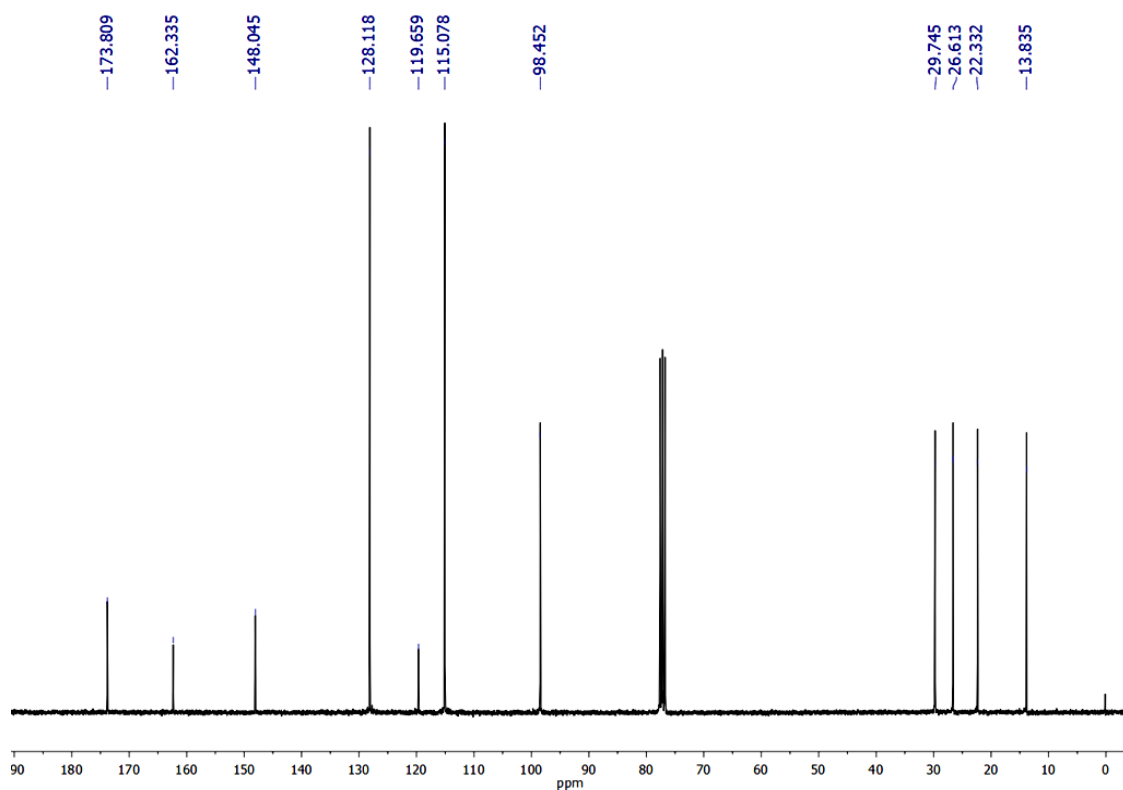


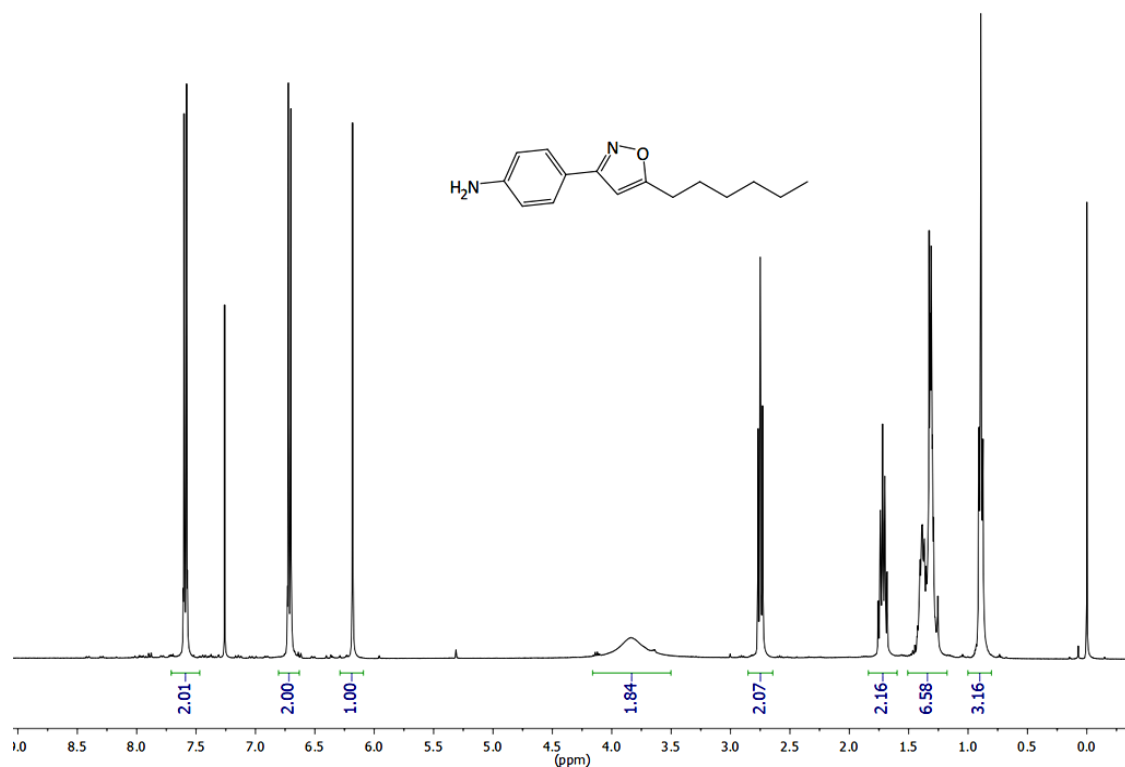
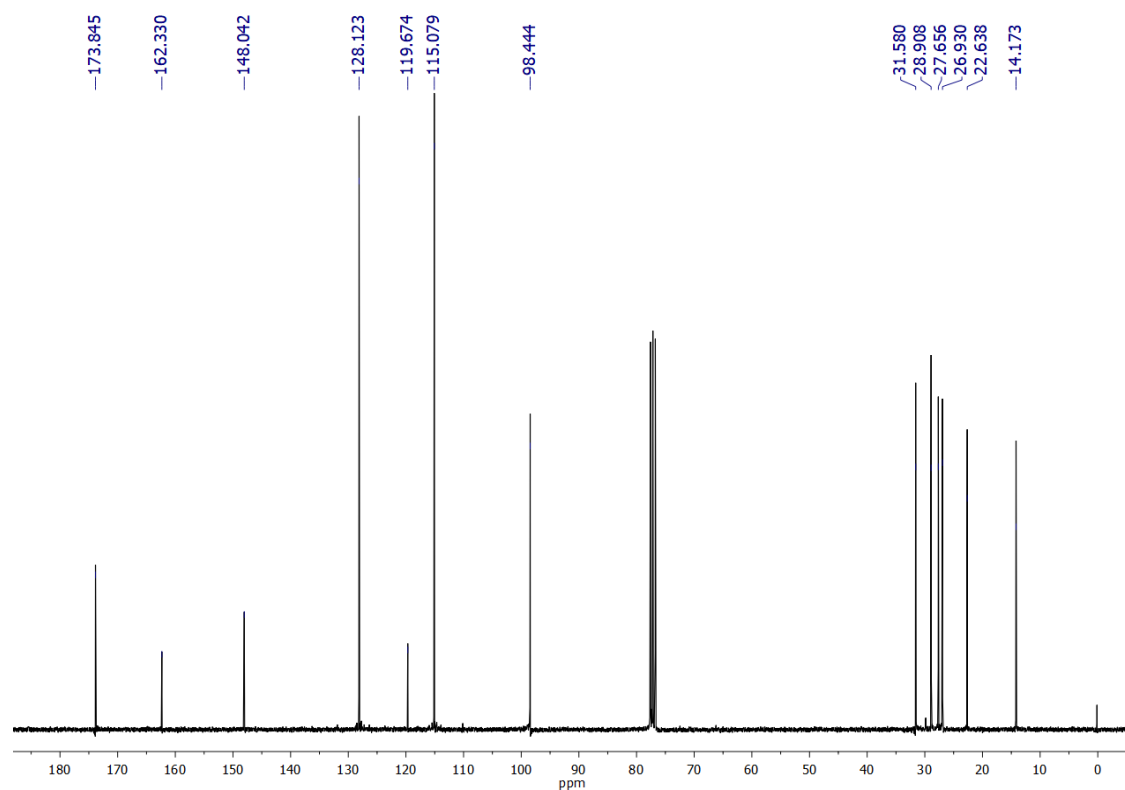
Espectro 155. Espectro de RMN de <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz) do composto **54d**.

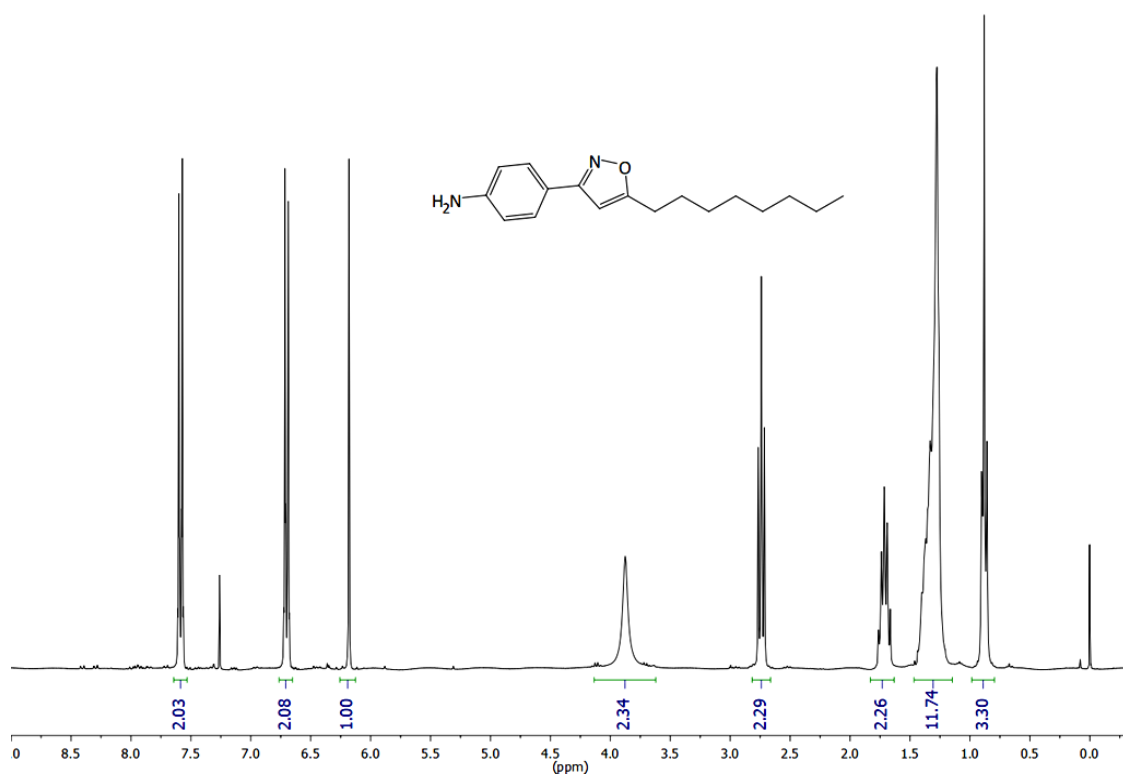
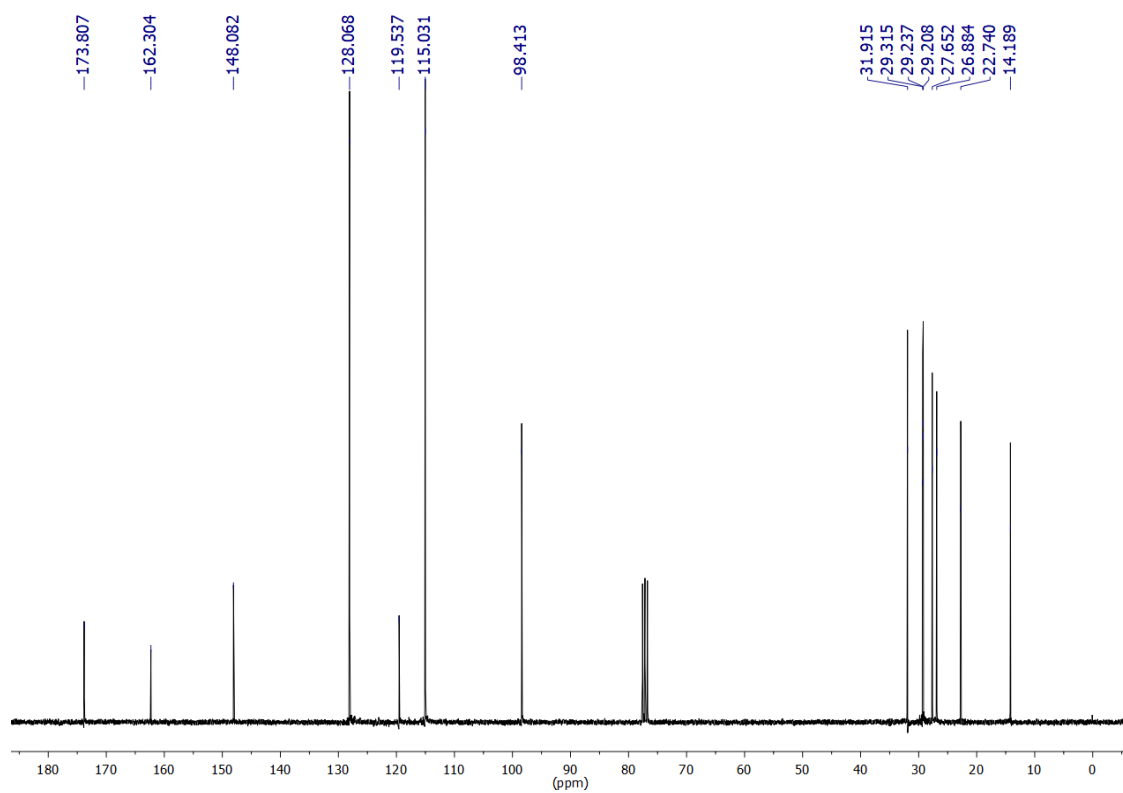


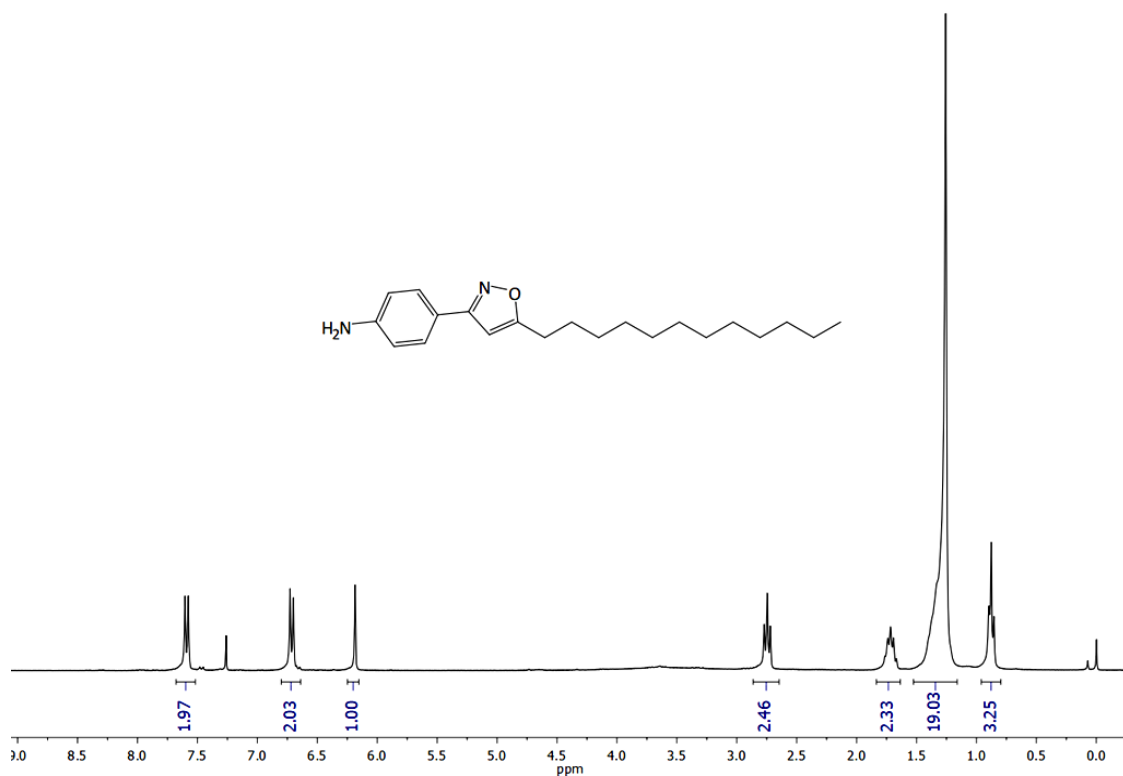
Espectro 156. Espectro de RMN de <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz) do composto **54d**.



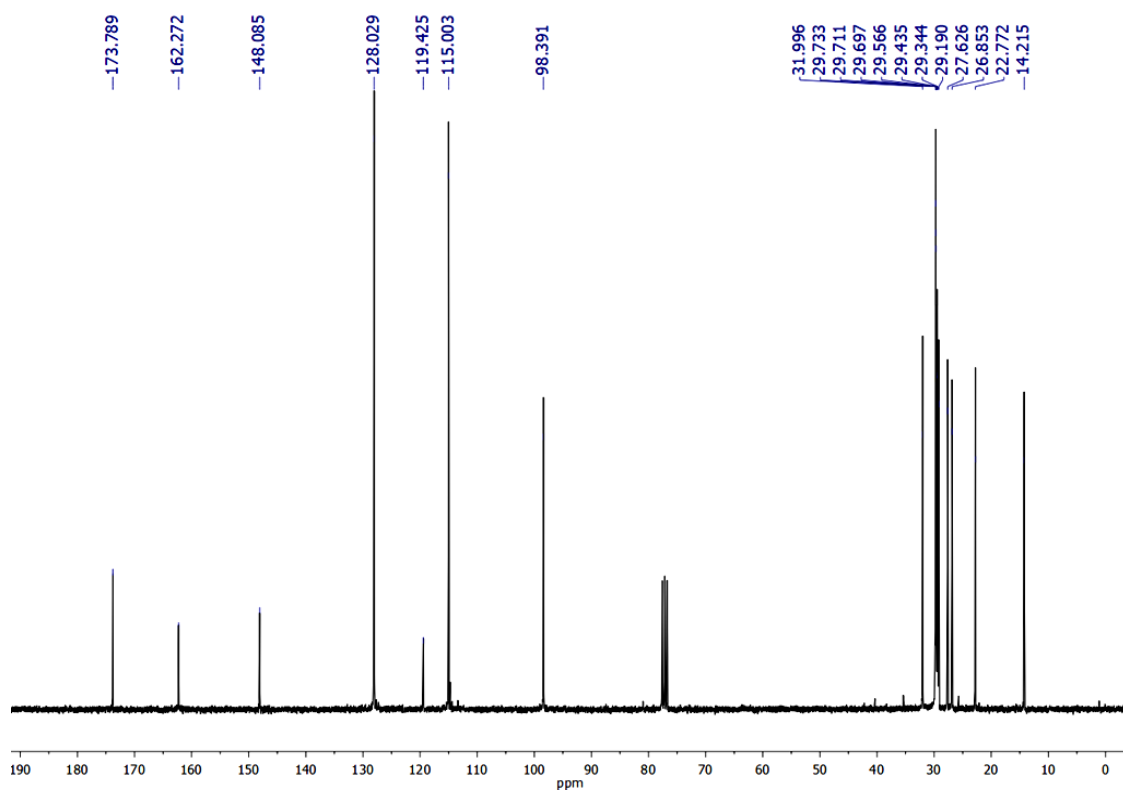
Espectro 157. Espectro de RMN de <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz) do composto **55a**.Espectro 158. Espectro de RMN de <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz) do composto **55a**.

Espectro 159. Espectro de RMN de <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz) do composto **55b**.Espectro 160. Espectro de RMN de <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz) do composto **55b**.

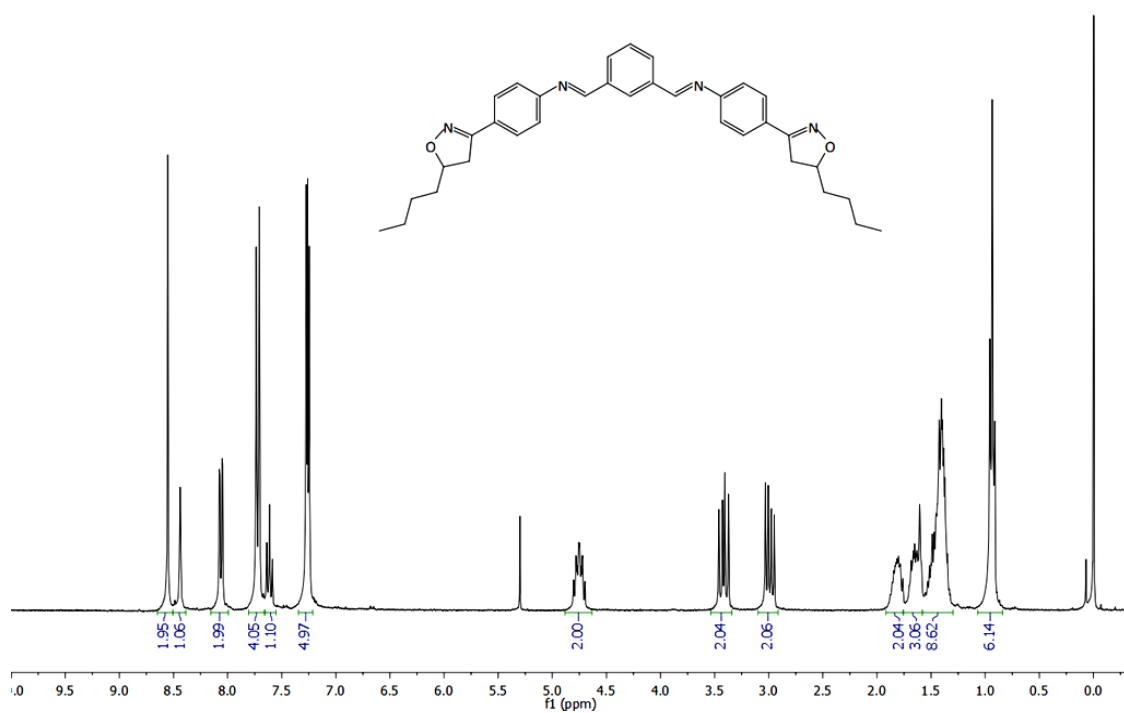
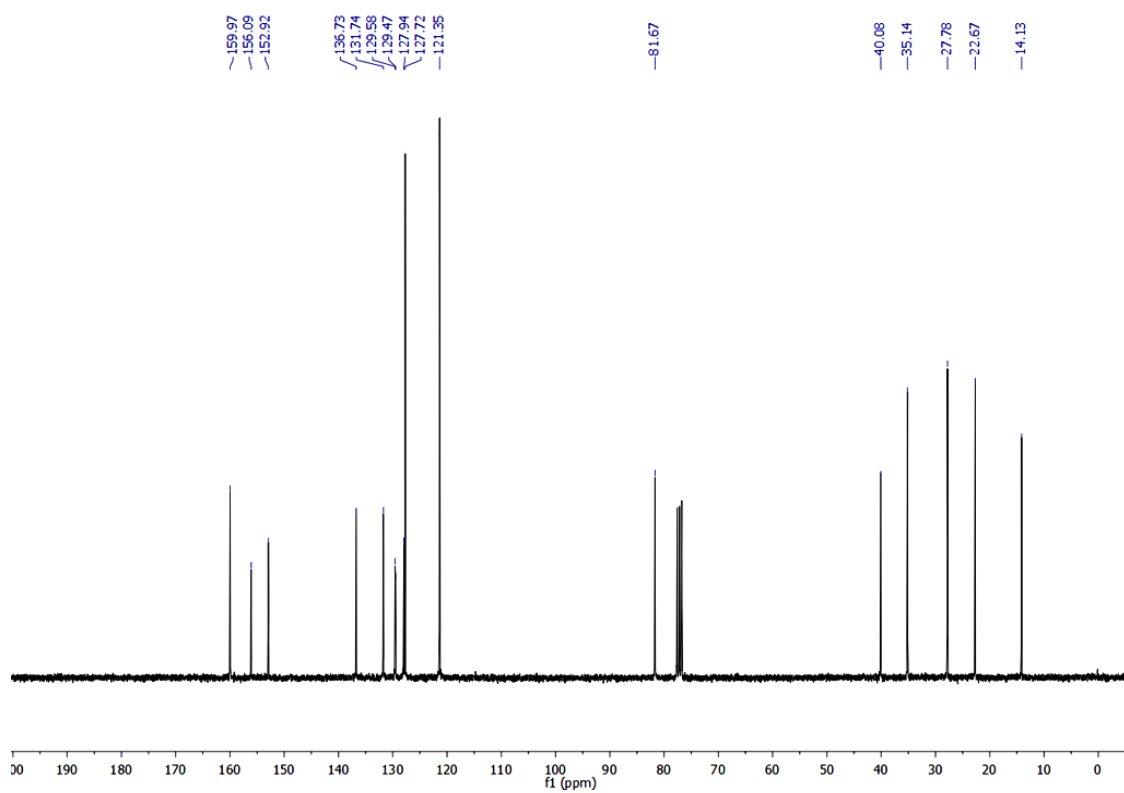
Espectro 161. Espectro de RMN de <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz) do composto **55c**.Espectro 162. Espectro de RMN de <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz) do composto **55c**.

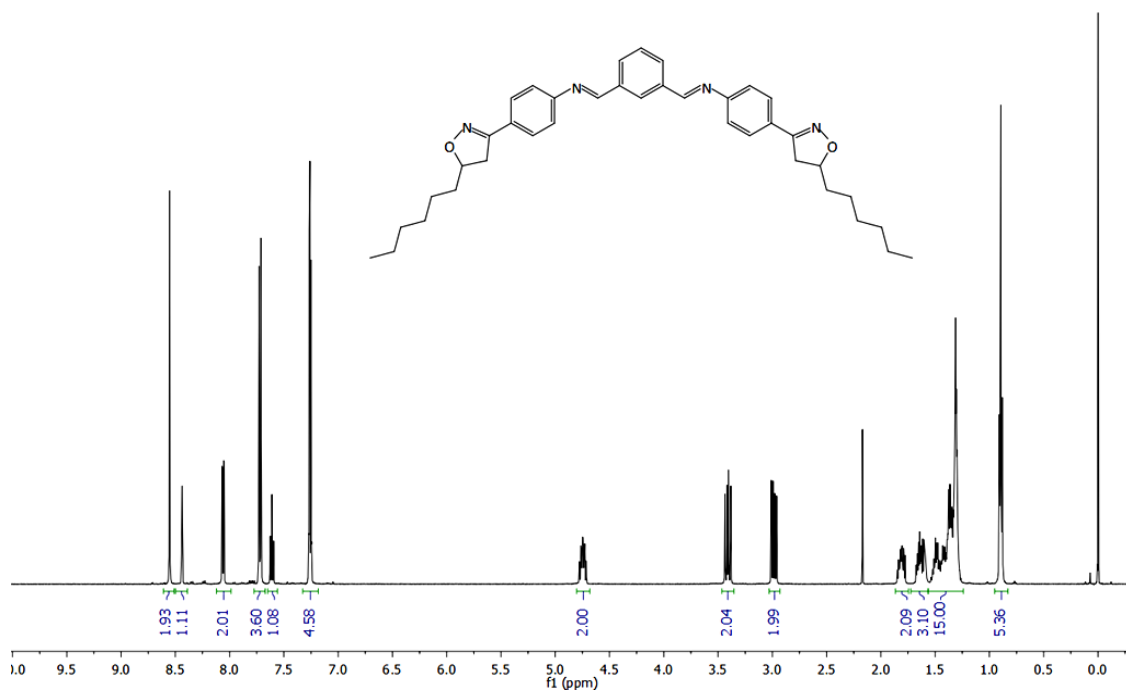
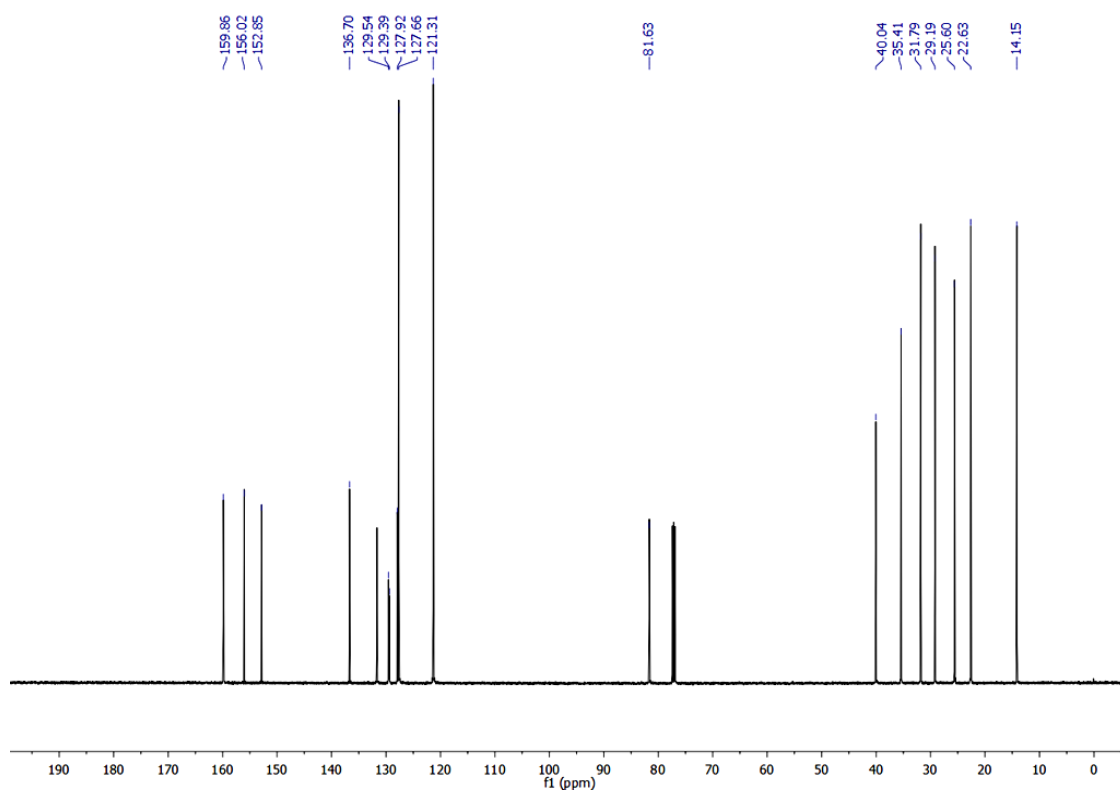


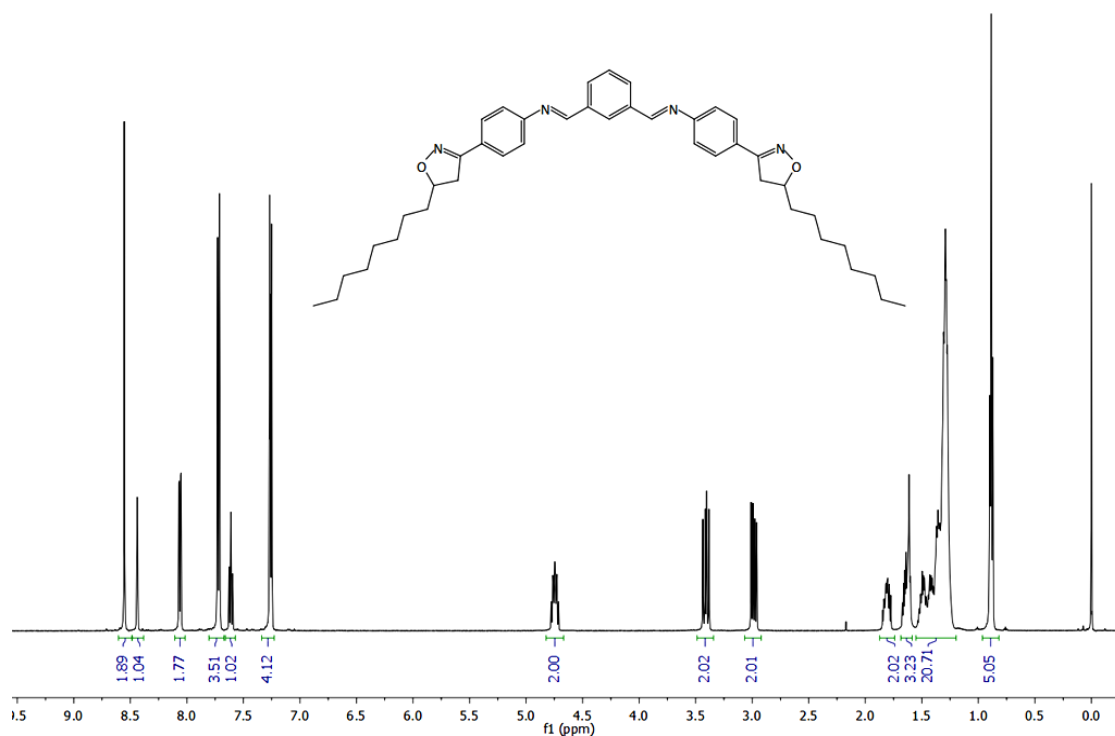
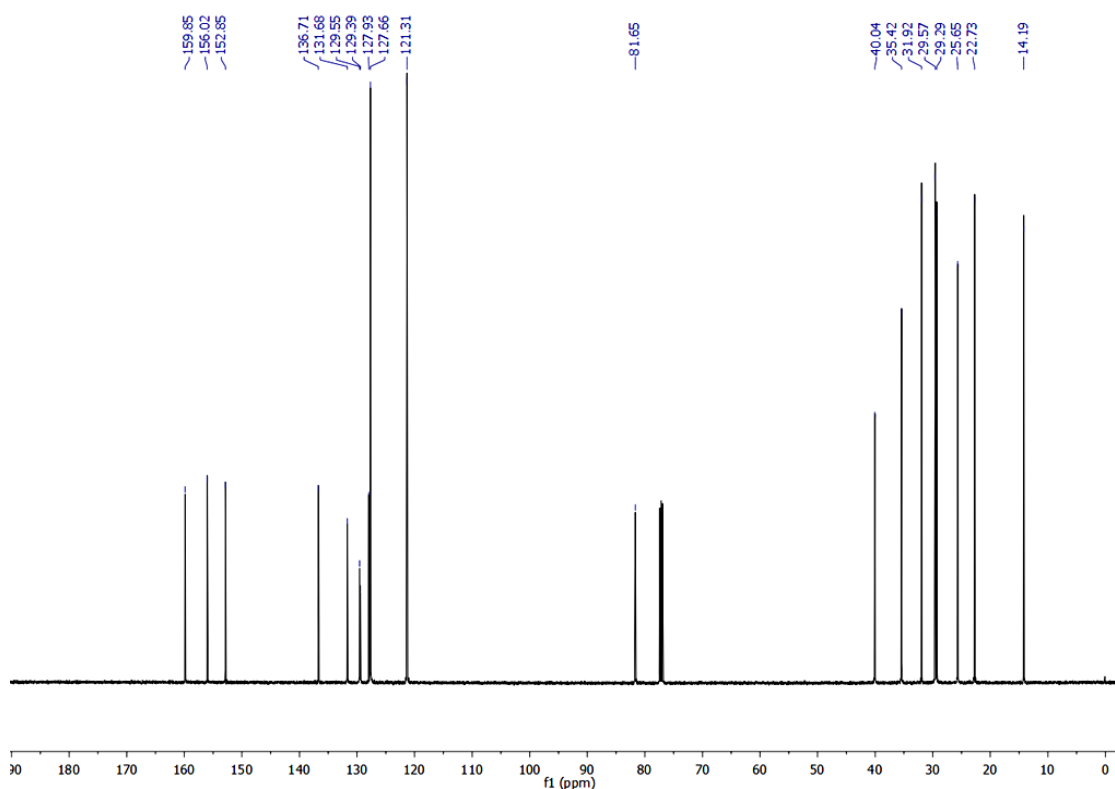
Espectro 163. Espectro de RMN de <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz) do composto **55d**.

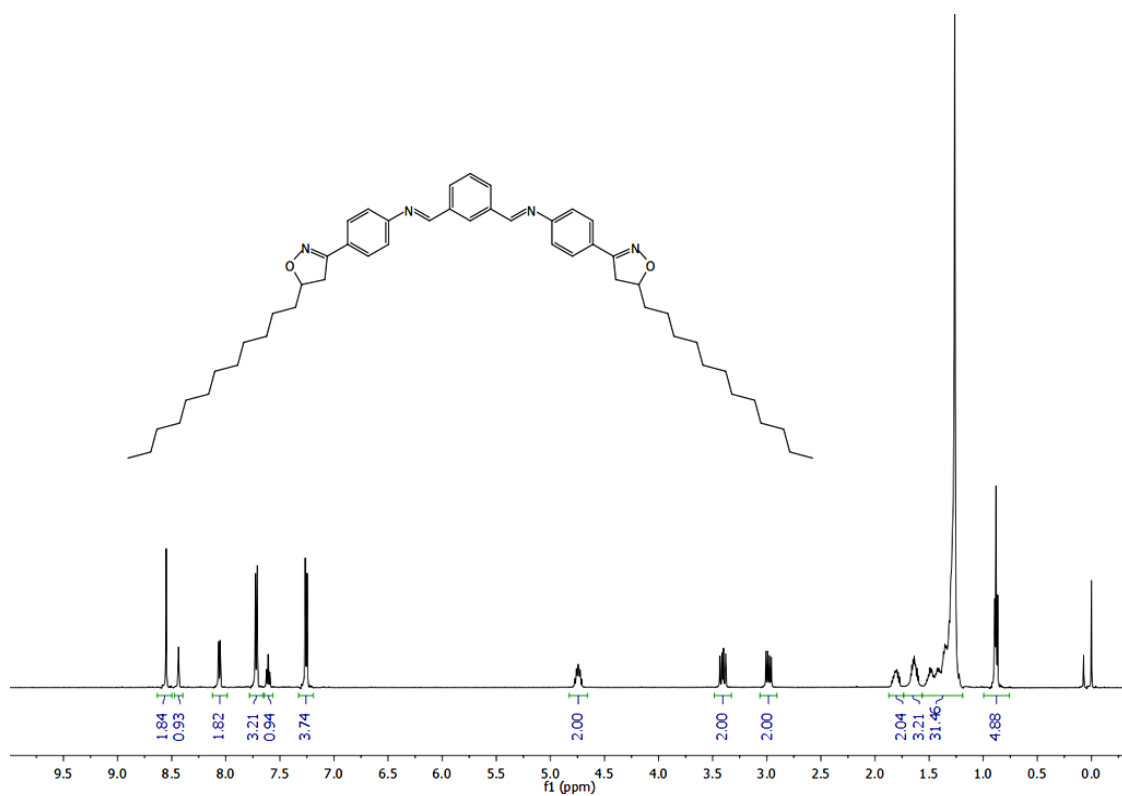
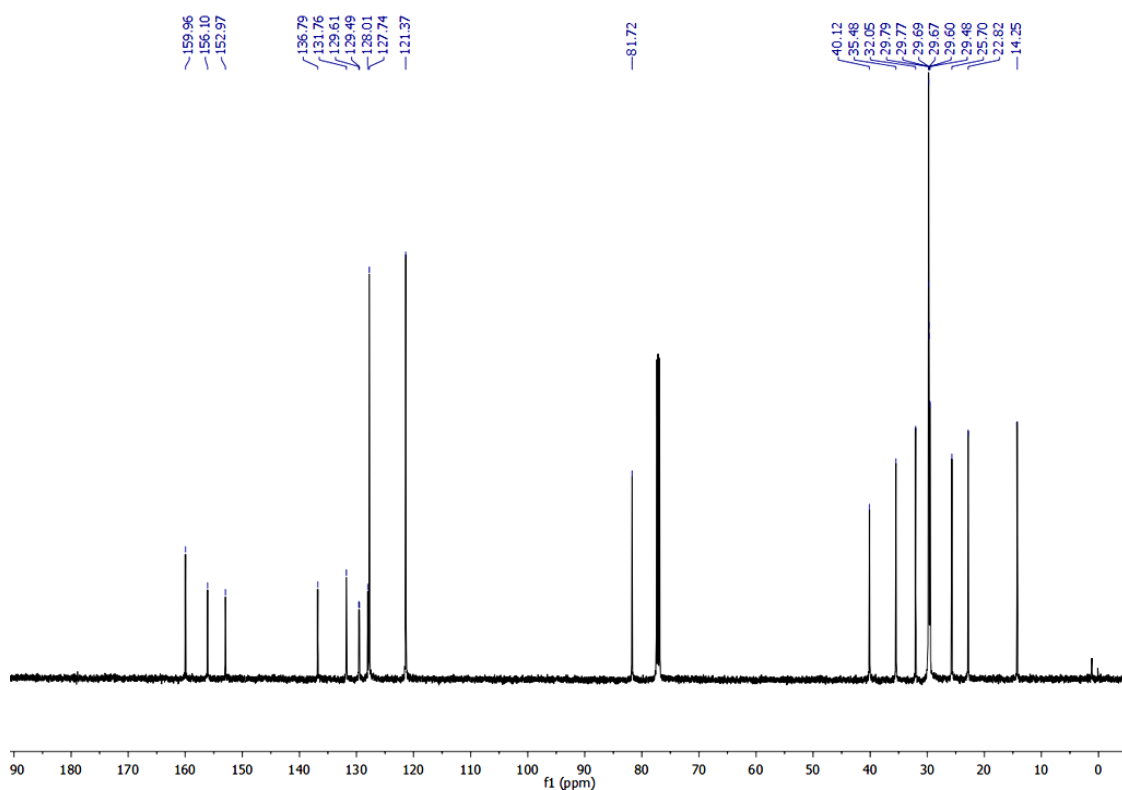


Espectro 164. Espectro de RMN de <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz) do composto **55d**.

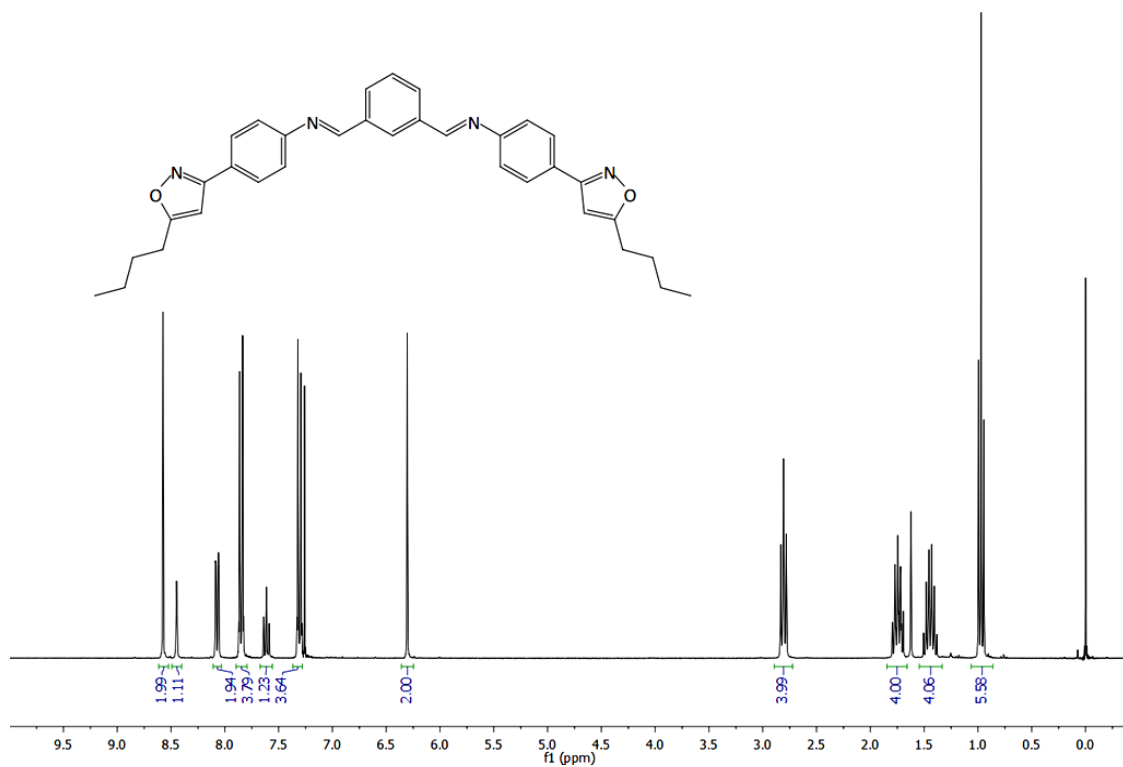
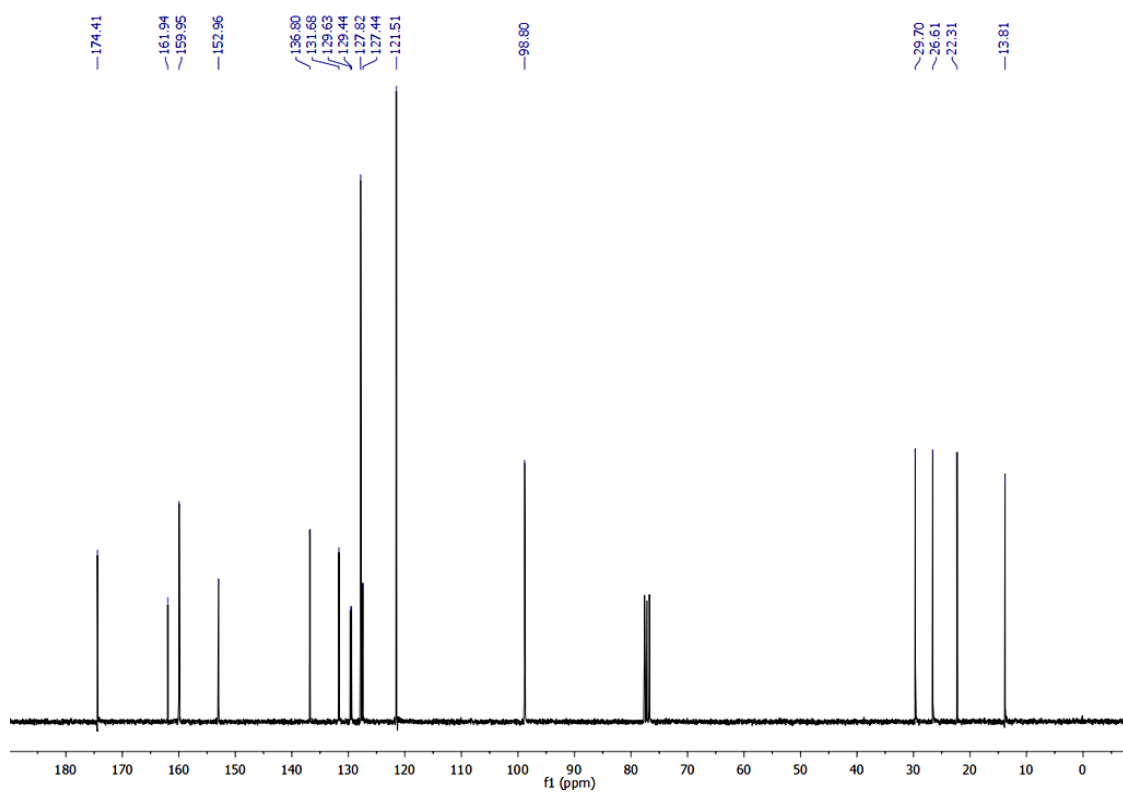
Espectro 165. Espectro de RMN de <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz) do composto **56a**.Espectro 166. Espectro de RMN de <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz) do composto **56a**.

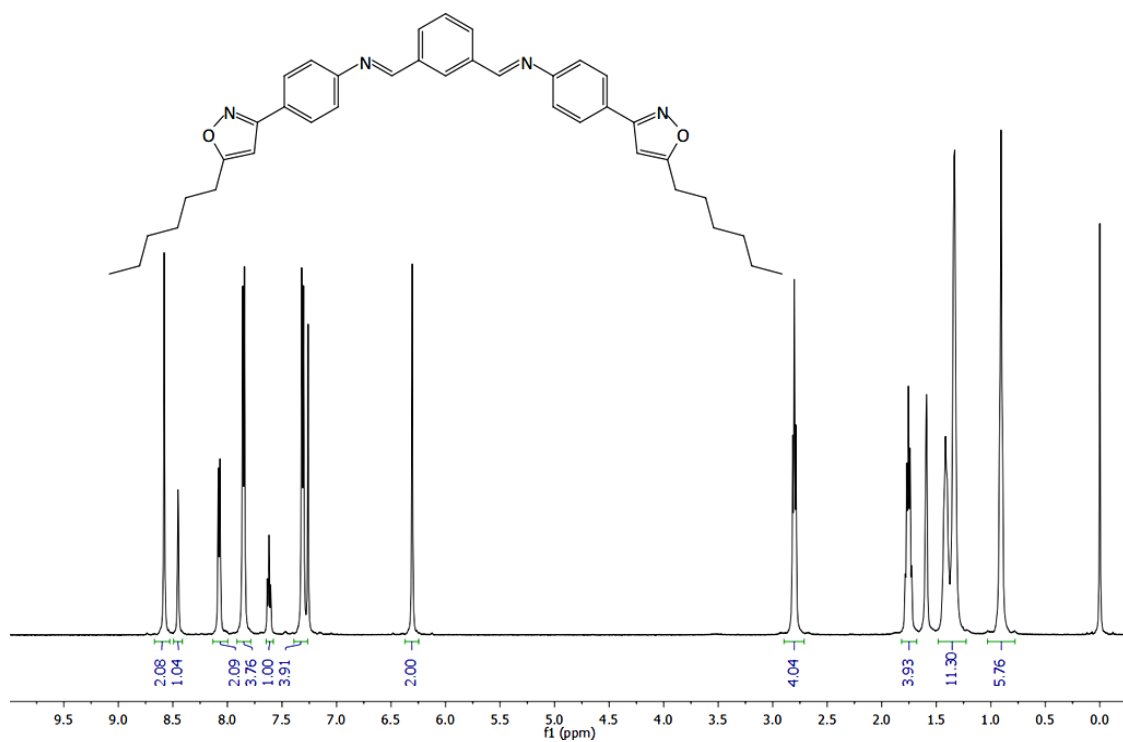
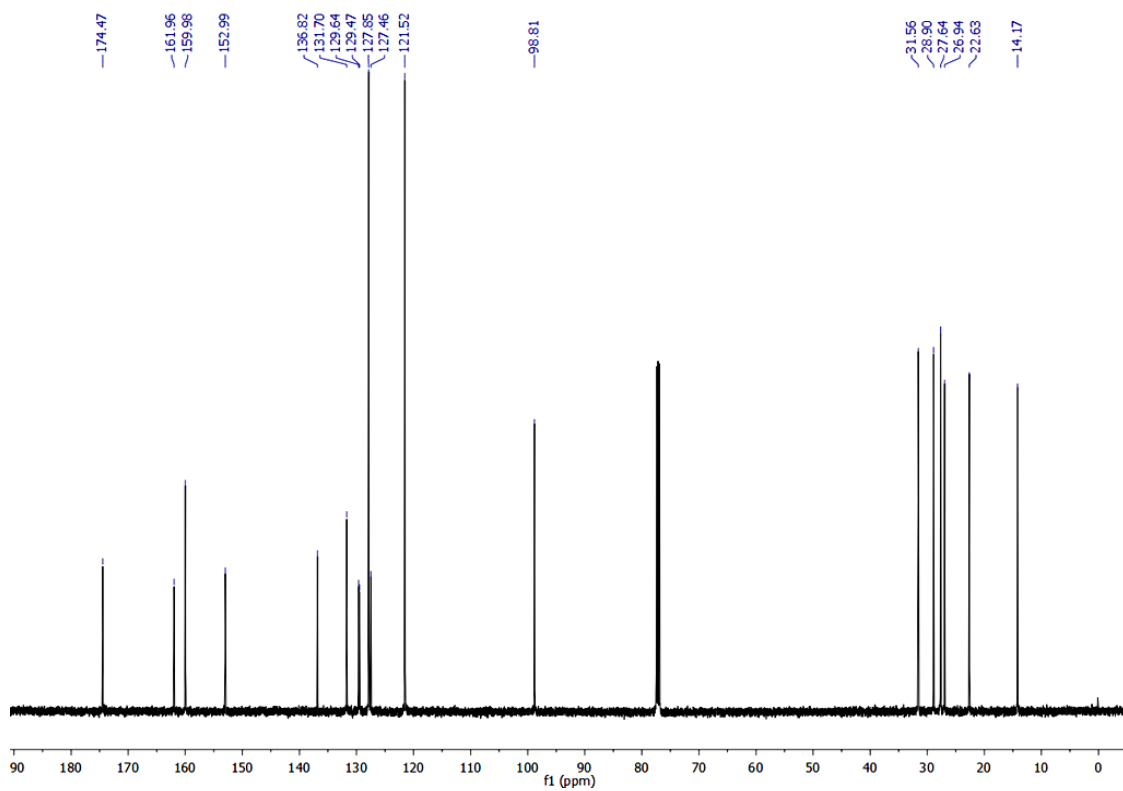
Espectro 167. Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz) do composto **56b**.Espectro 168. Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 125 MHz) do composto **56b**.

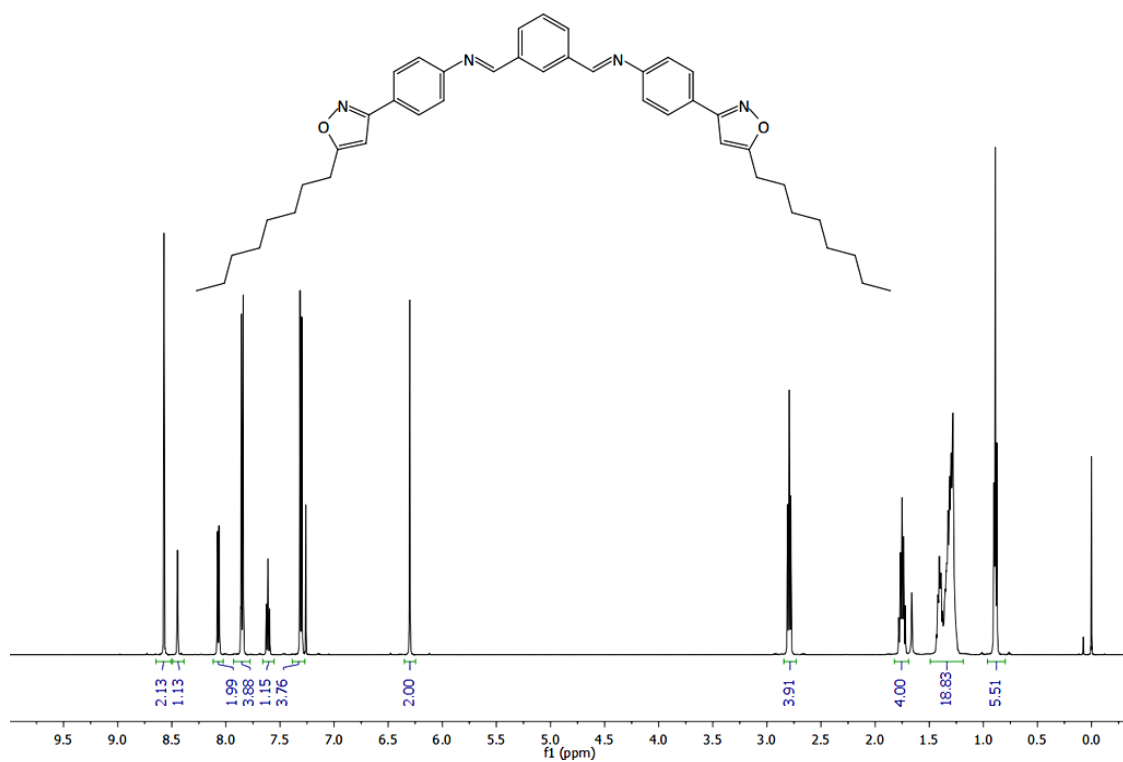
Espectro 169. Espectro de RMN de <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz) do composto **56c**.Espectro 170. Espectro de RMN de <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, 125 MHz) do composto **56c**.

Espectro 171. Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz) do composto **56d**.Espectro 172. Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 125 MHz) do composto **56d**.

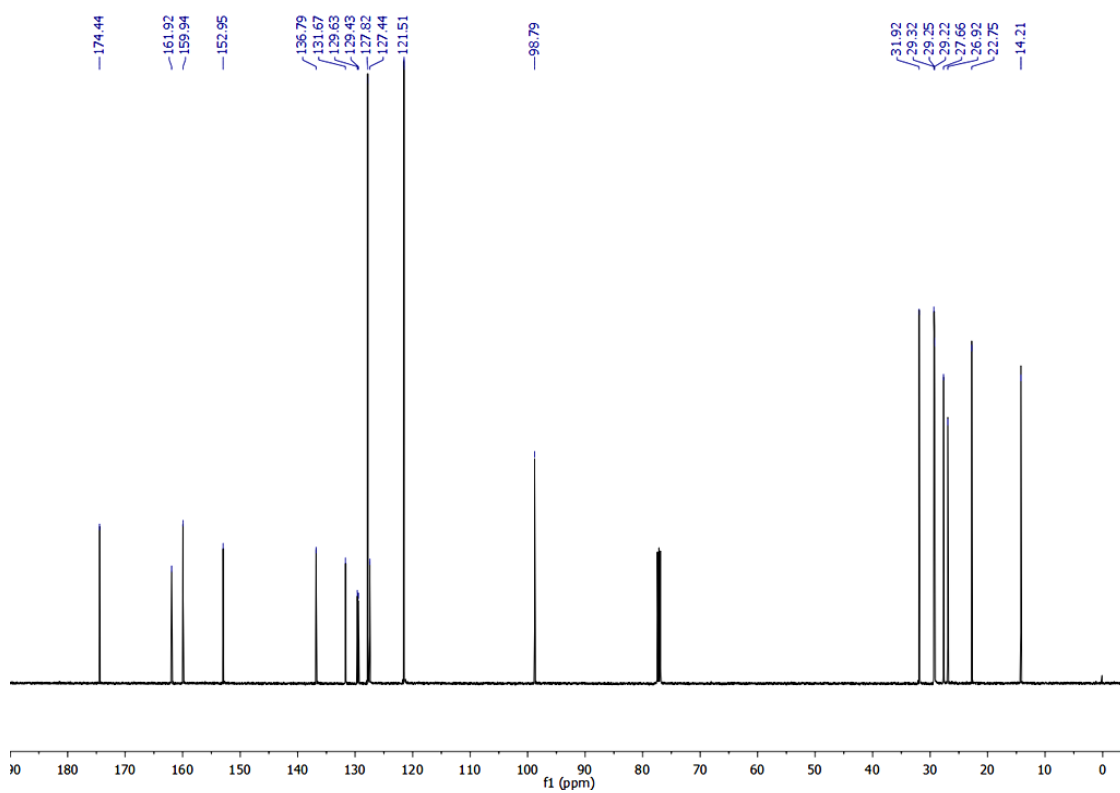


Espectro 173. Espectro de RMN de <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz) do composto **57a**.Espectro 174. Espectro de RMN de <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz) do composto **57a**.

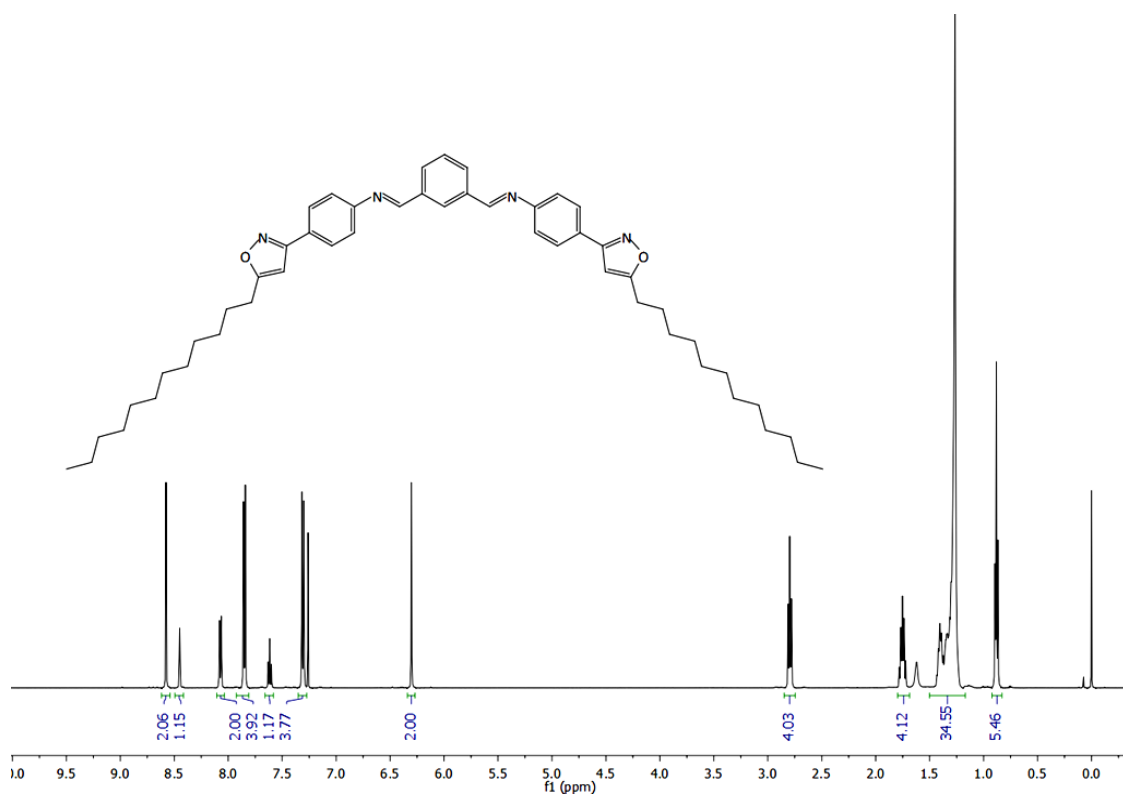
Espectro 175. Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz) do composto **57b**.Espectro 176. Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 125 MHz) do composto **57b**.



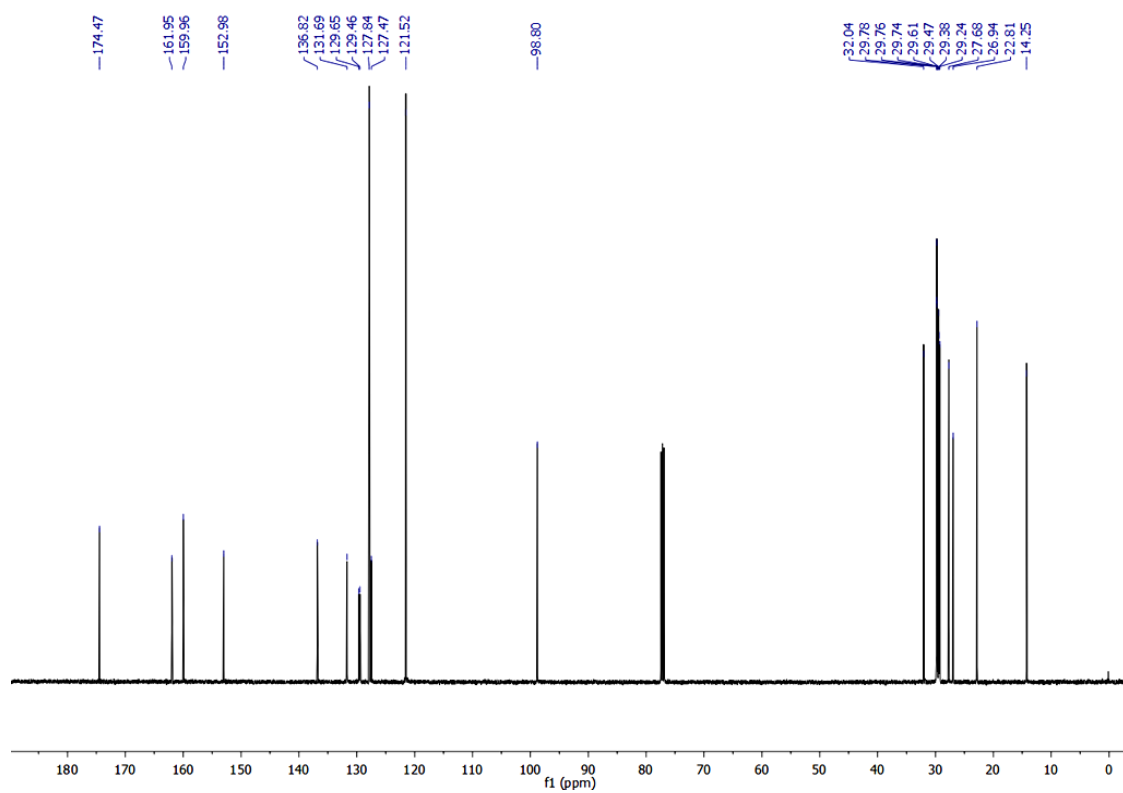
Espectro 177. Espectro de RMN de <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz) do composto **57c**.



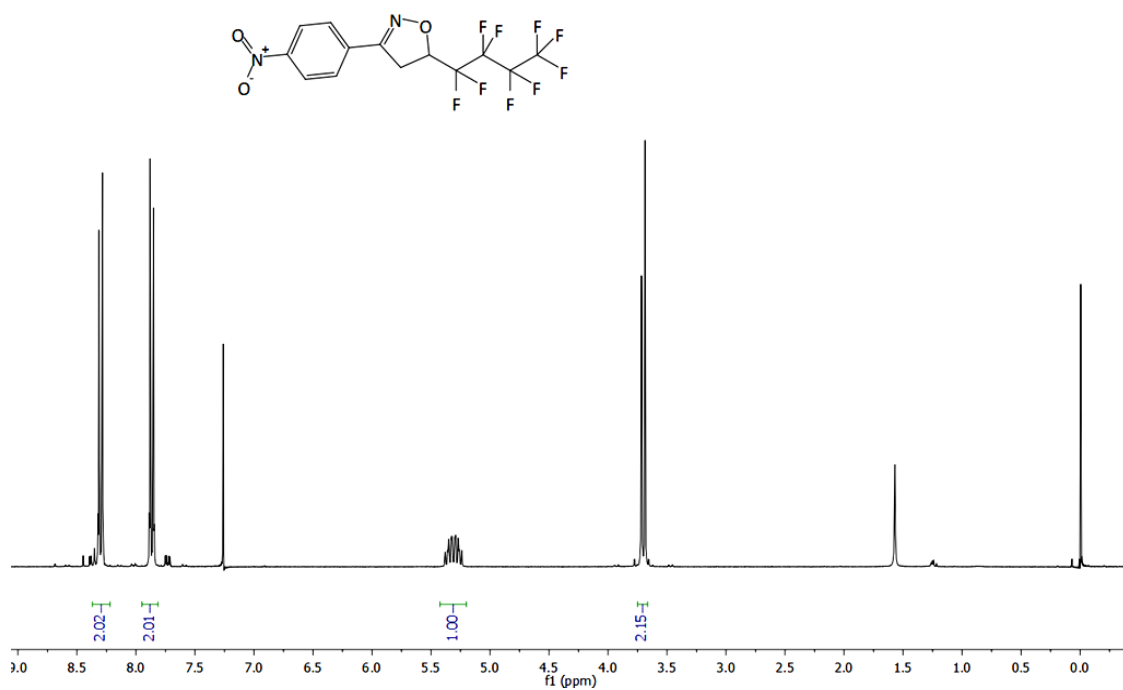
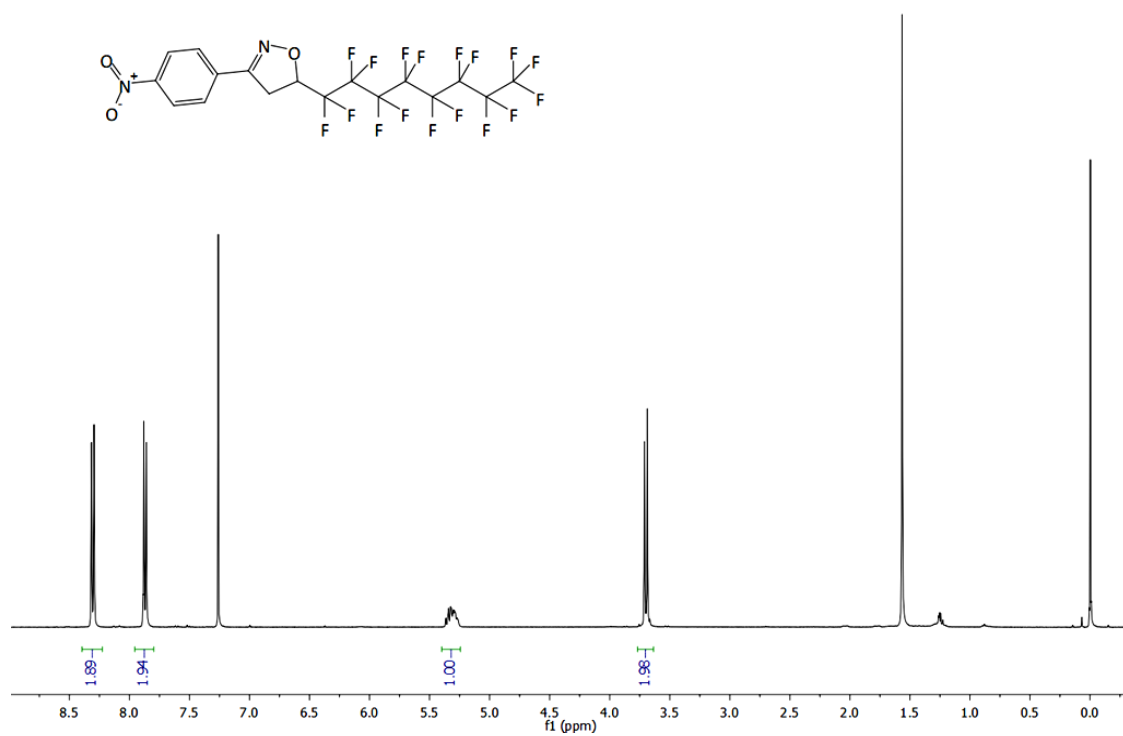
Espectro 178. Espectro de RMN de <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, 125 MHz) do composto **57c**.

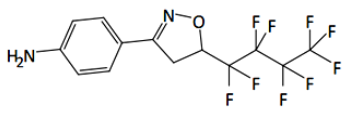


Espectro 179. Espectro de RMN de <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz) do composto **57d**.

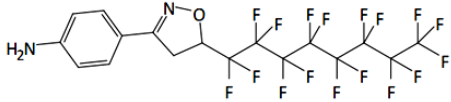


Espectro 180. Espectro de RMN de <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, 125 MHz) do composto **57d**.

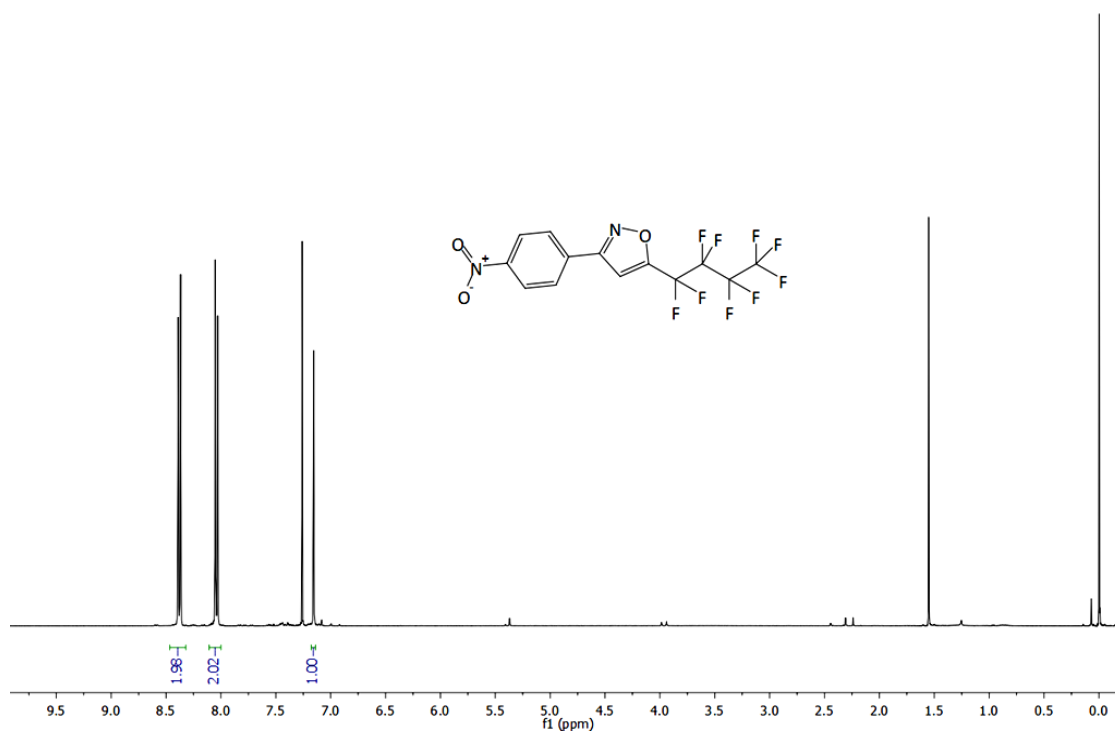
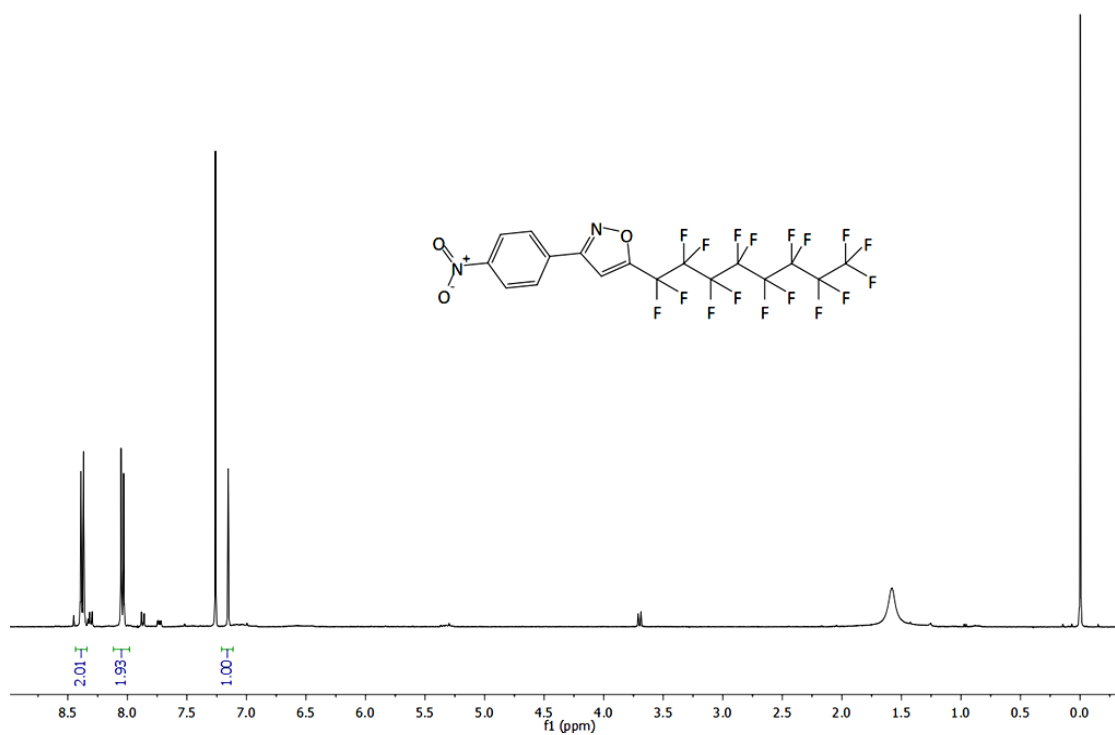
Espectro 181. Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz) do composto **59a**.Espectro 182. Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz) do composto **59b**.

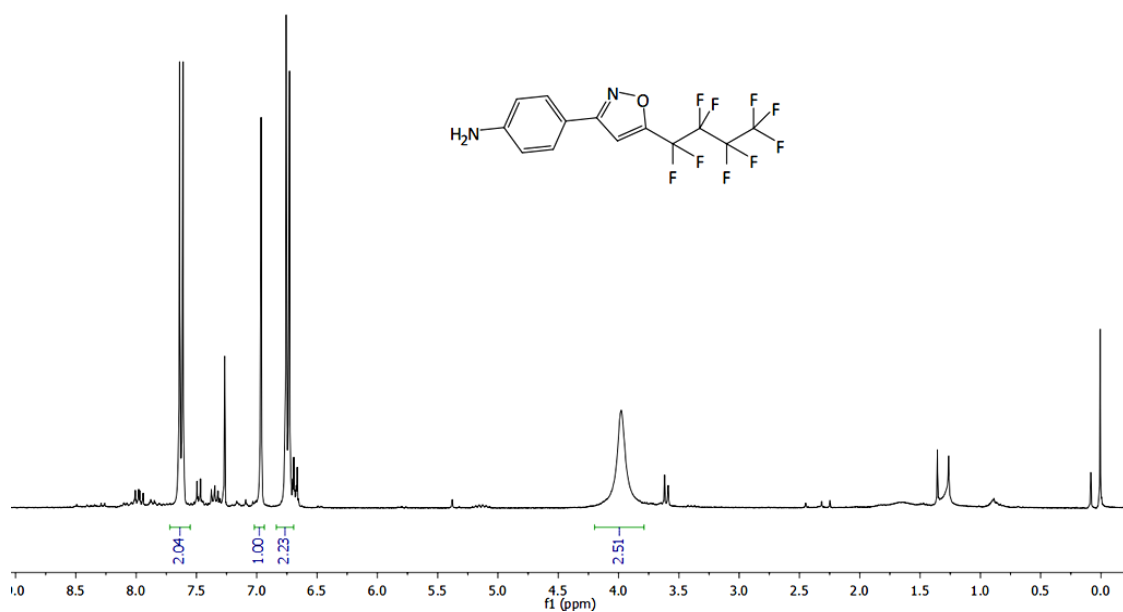
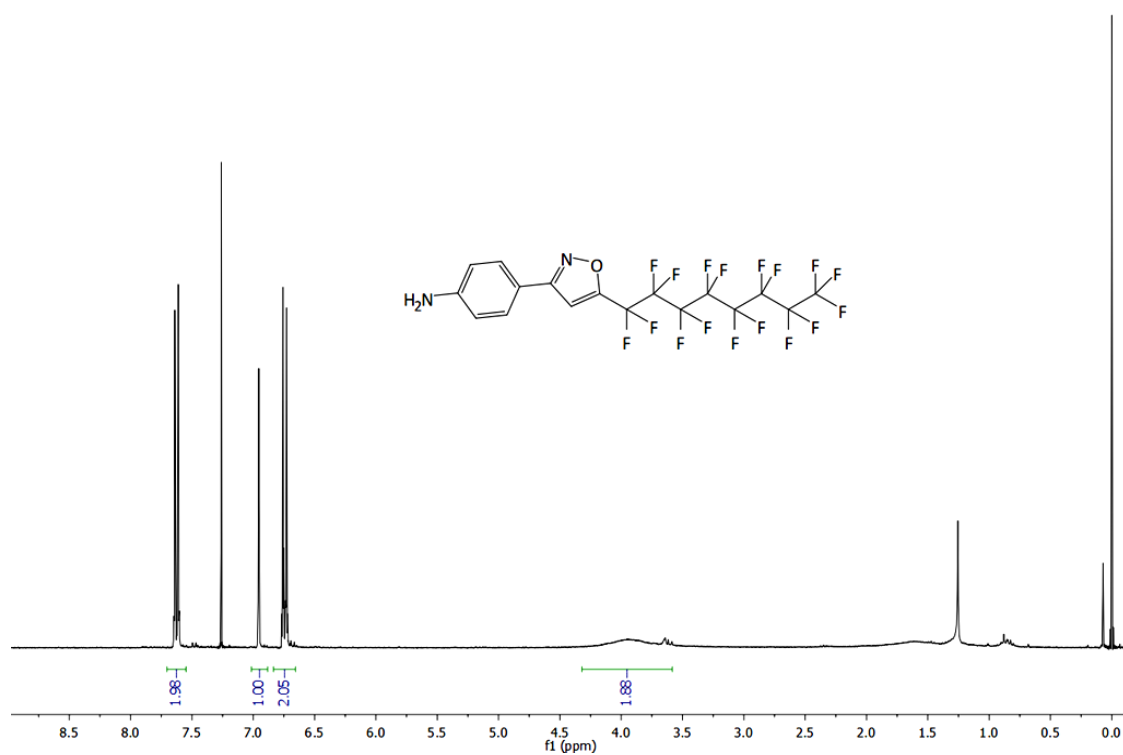


Espectro 183. Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz) do composto **60a**.

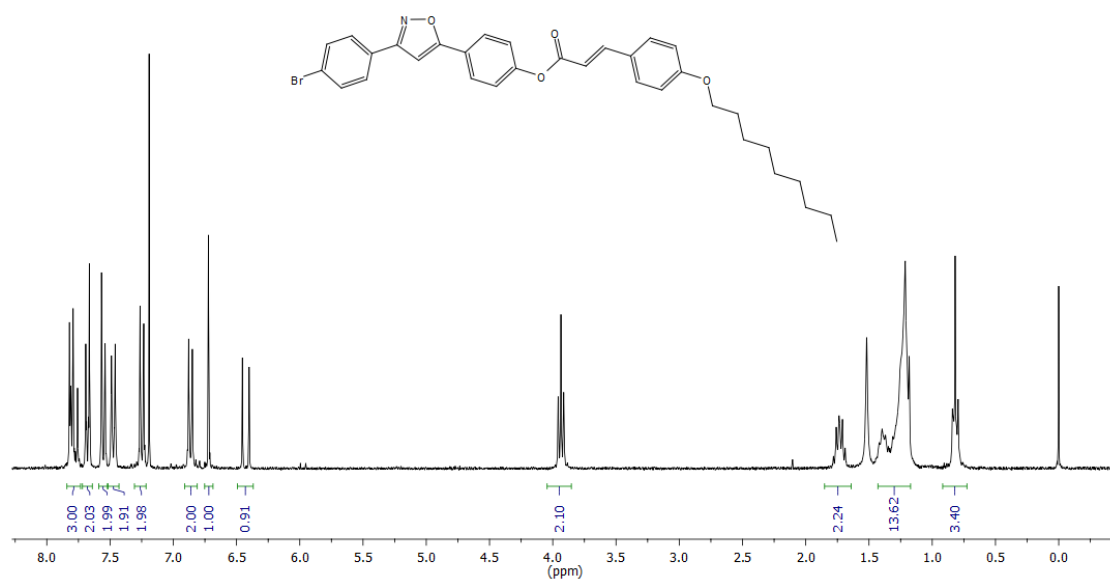


Espectro 184. Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz) do composto **60b**.

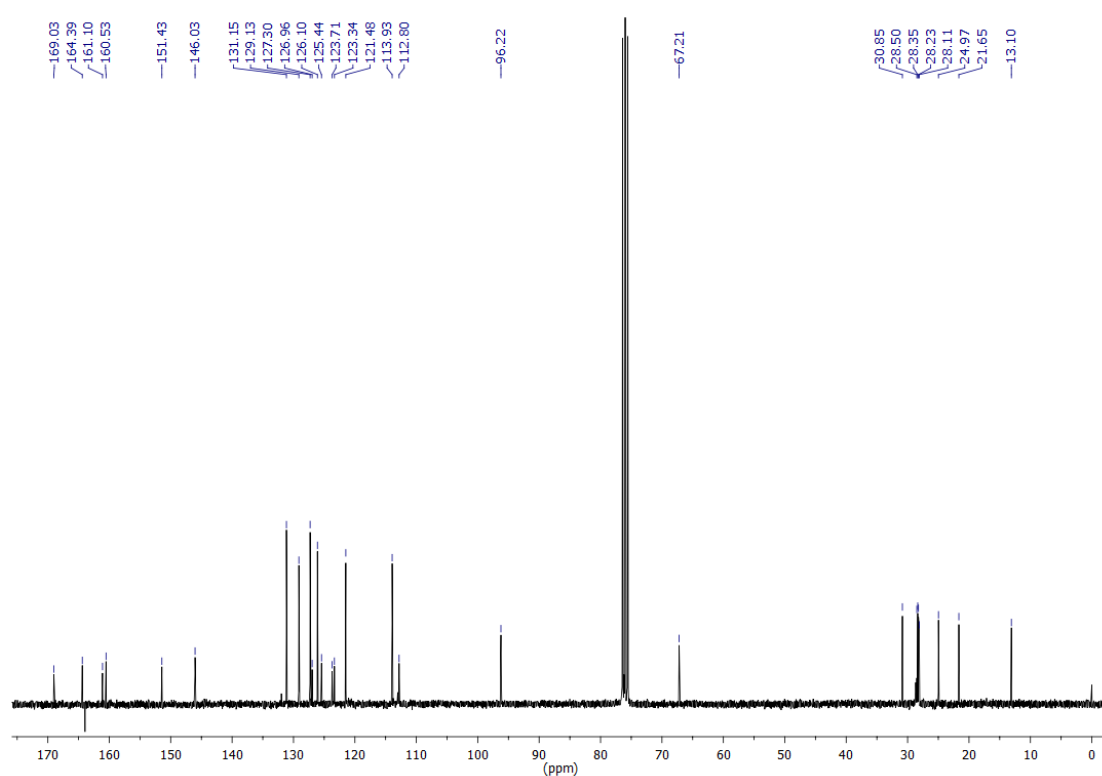
Espectro 185. Espectro de RMN de <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz) do composto **61a**.Espectro 186. Espectro de RMN de <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz) do composto **61b**.

Espectro 187. Espectro de RMN de <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz) do composto **62a**.Espectro 188. Espectro de RMN de <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz) do composto **62b**.

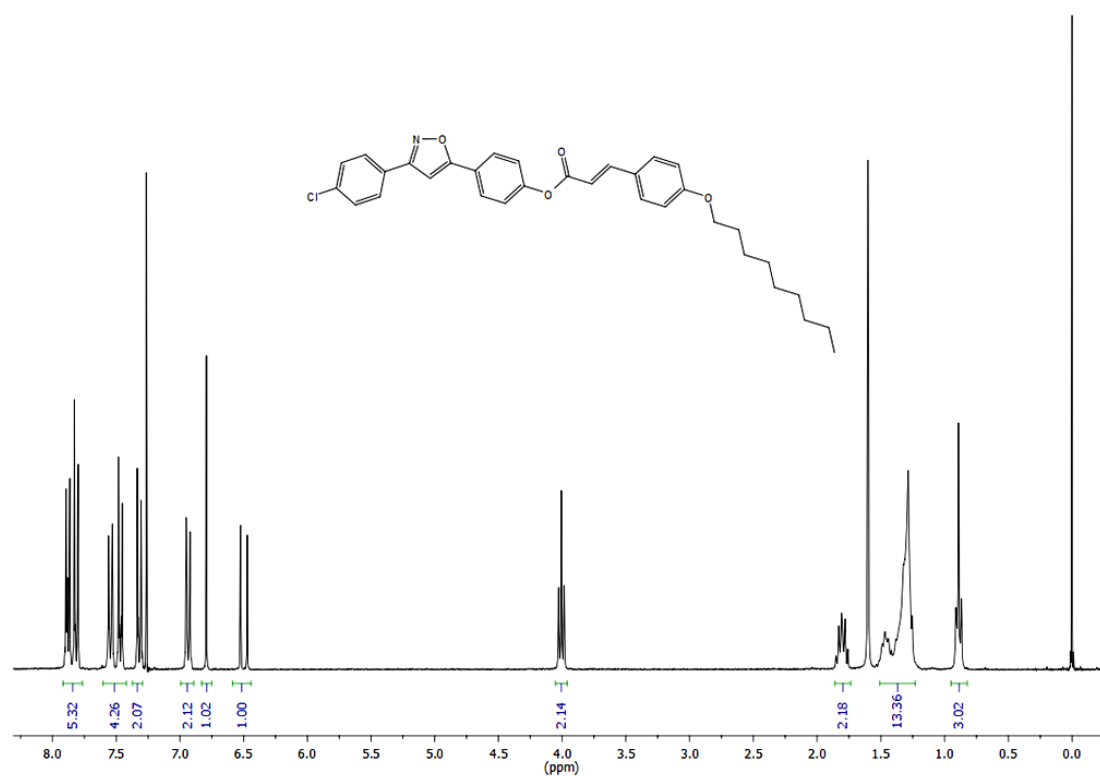




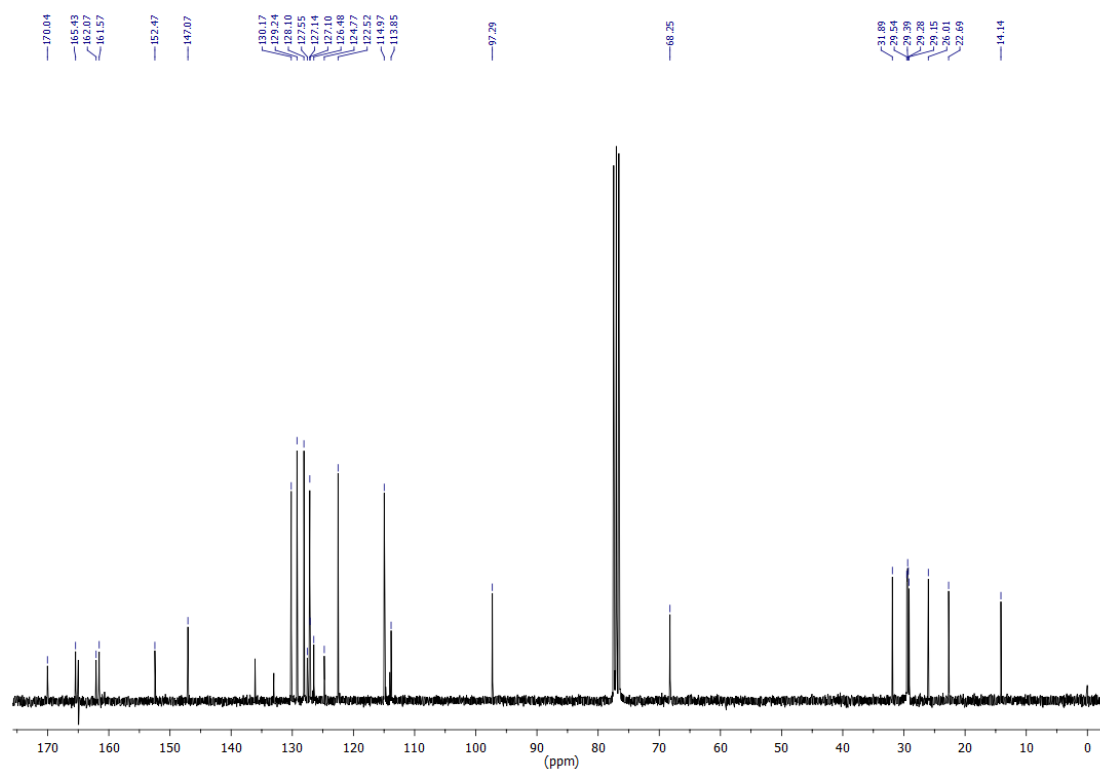
Espectro 189. Espectro de RMN de <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 300MHz) do composto **71a**.



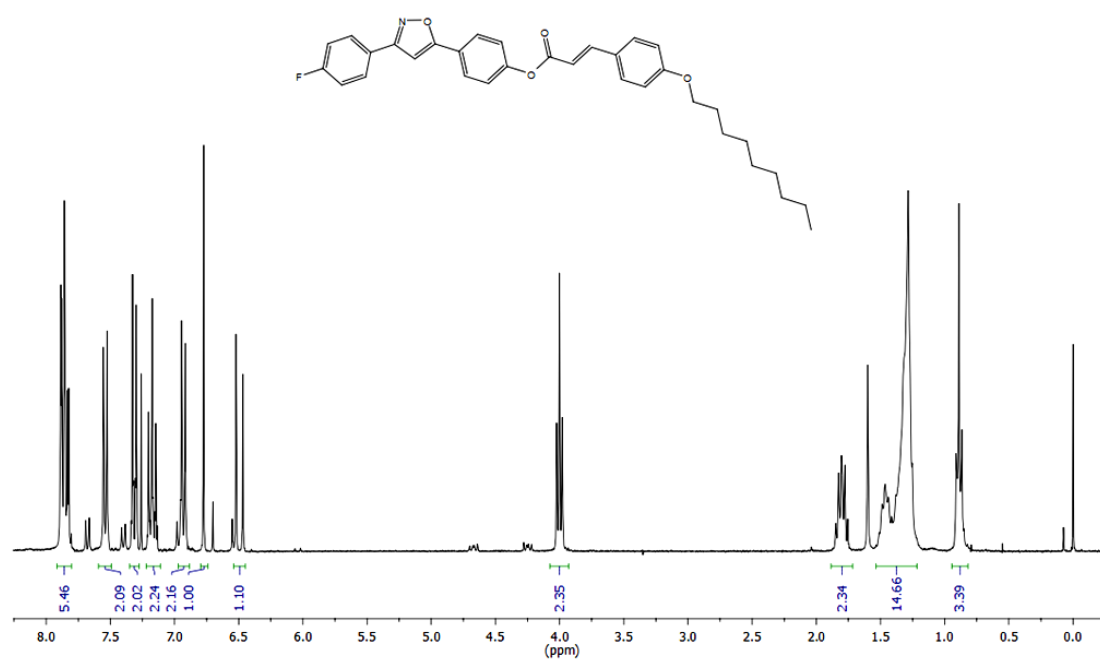
Espectro 190. Espectro de RMN de <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz) do composto **71a**.



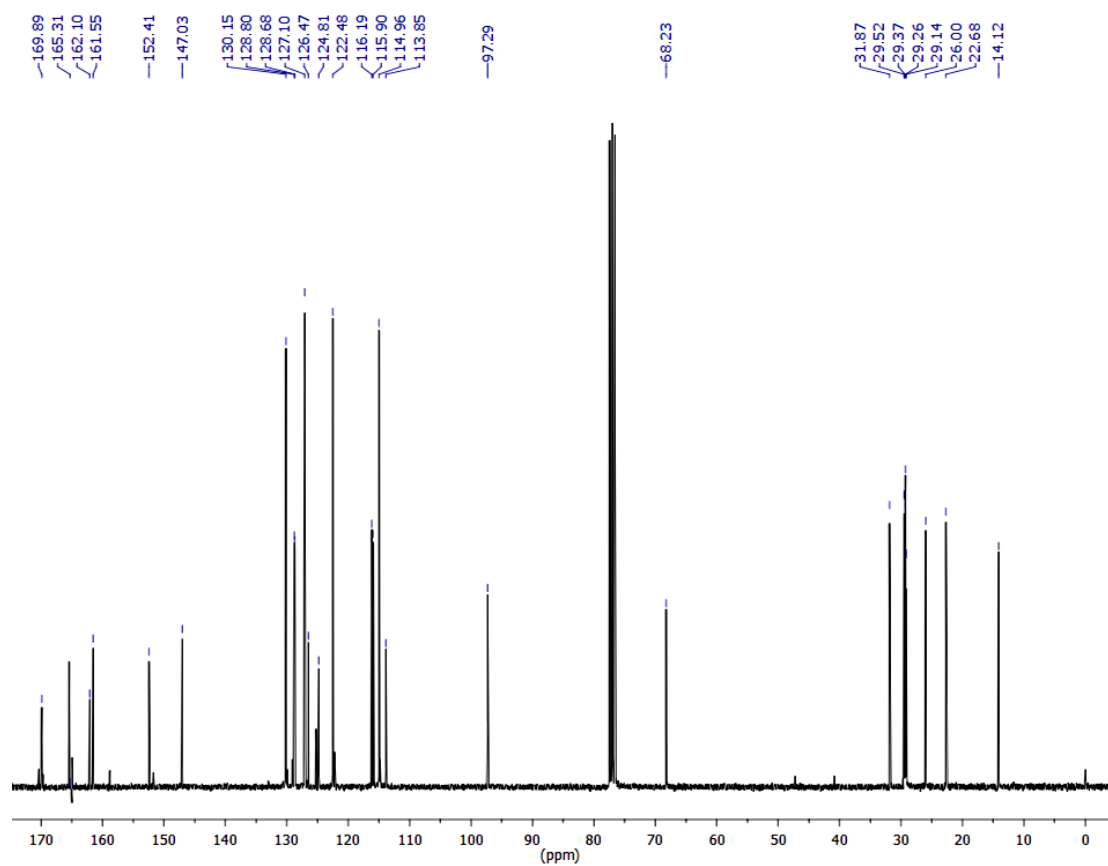
Espectro 191. Espectro de RMN de <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 300MHz) do composto **71b**.



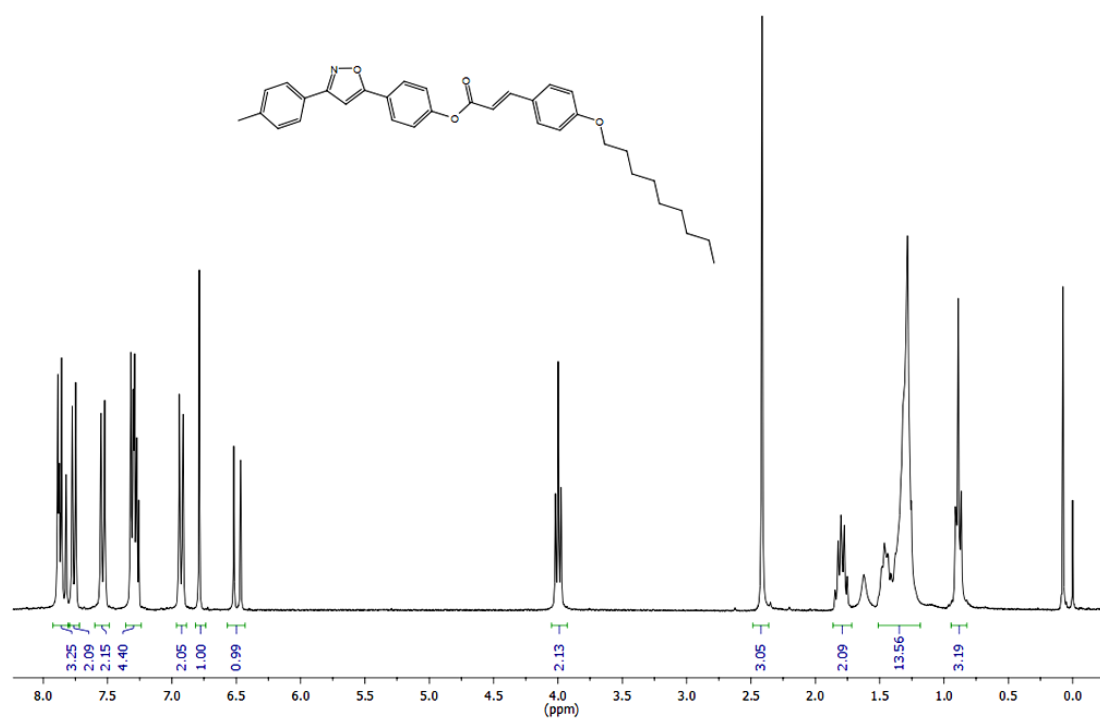
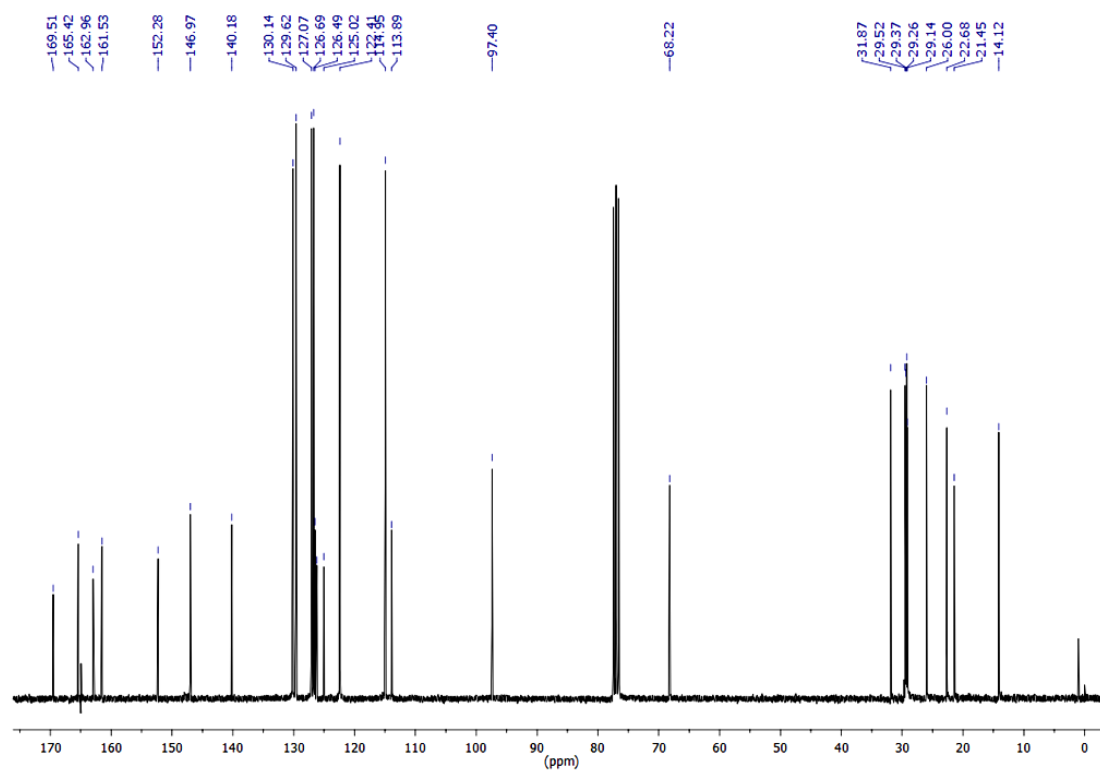
Espectro 192. Espectro de RMN de <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz) do composto **71b**.

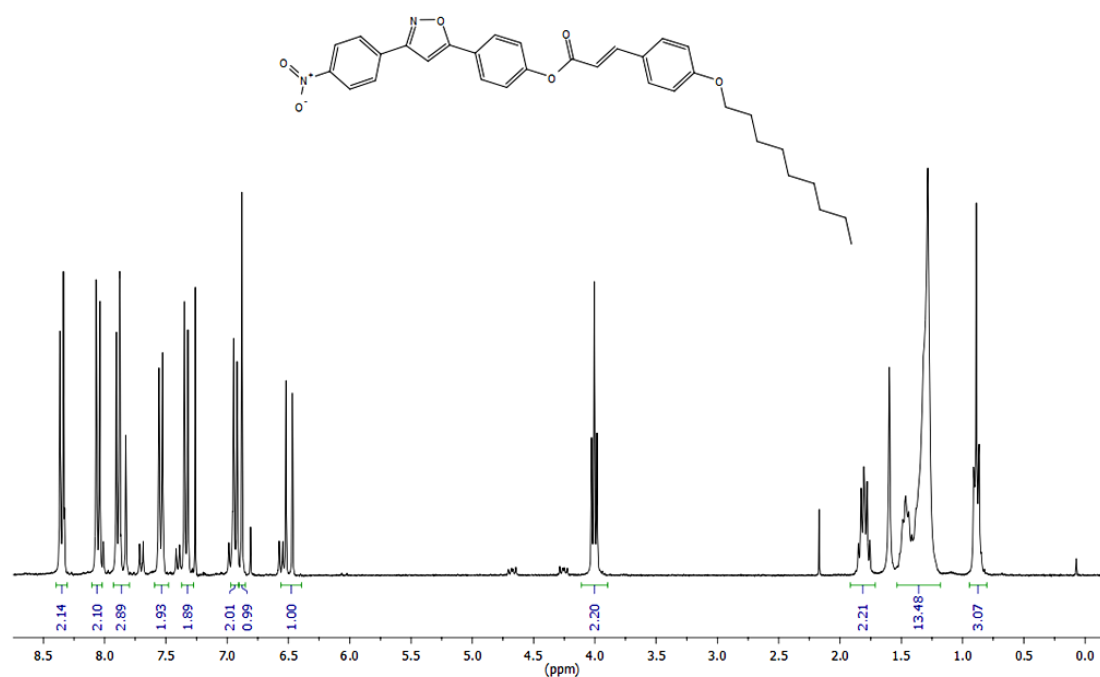


Espectro 193. Espectro de RMN de <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 300MHz) do composto **71c**.

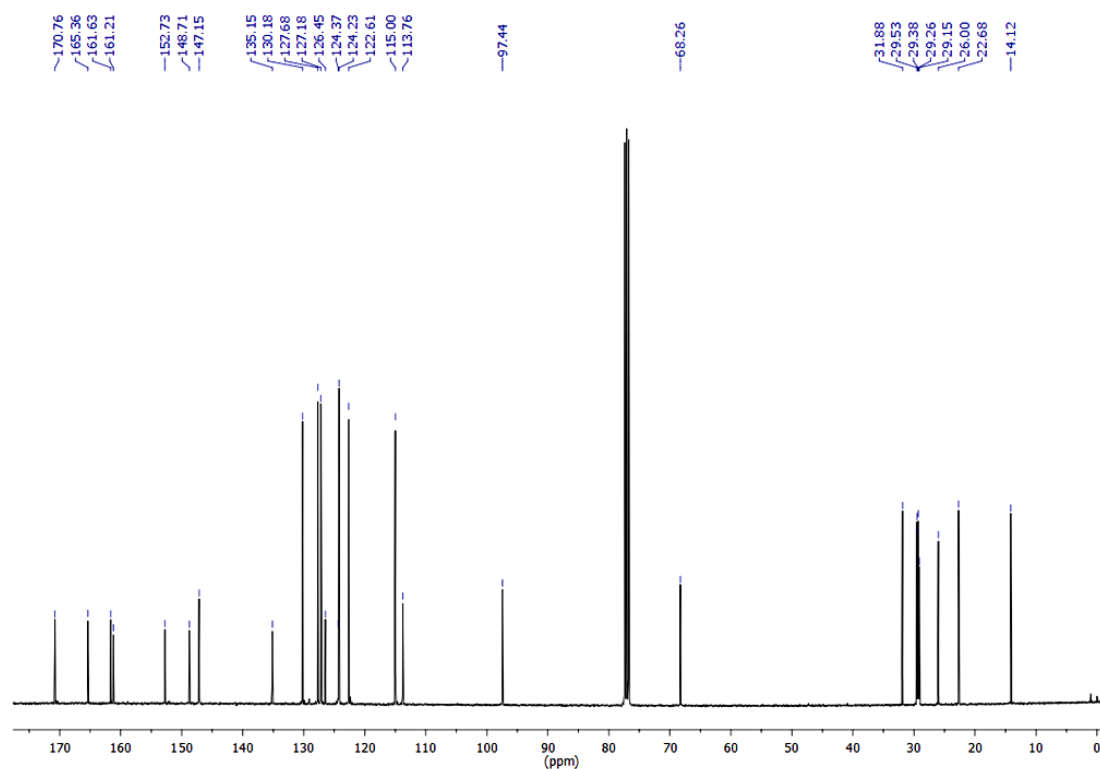


Espectro 194. Espectro de RMN de <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz) do composto **71c**.

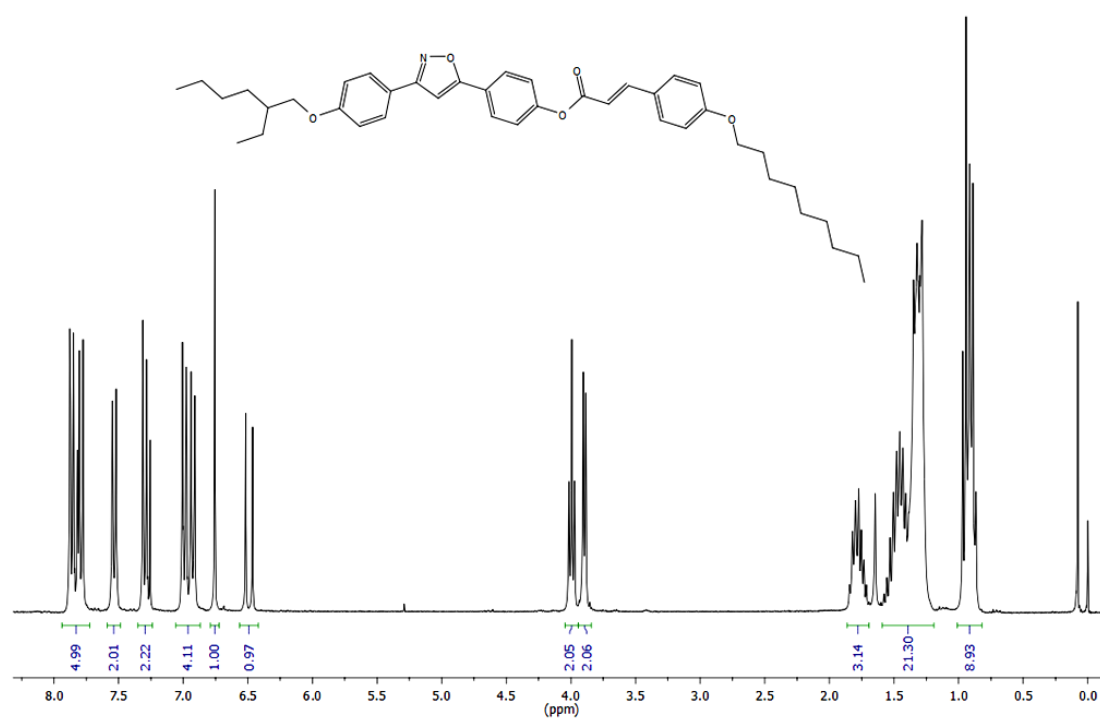
Espectro 195. Espectro de RMN de <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 300MHz) do composto **71d**.Espectro 196. Espectro de RMN de <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz) do composto **71d**.



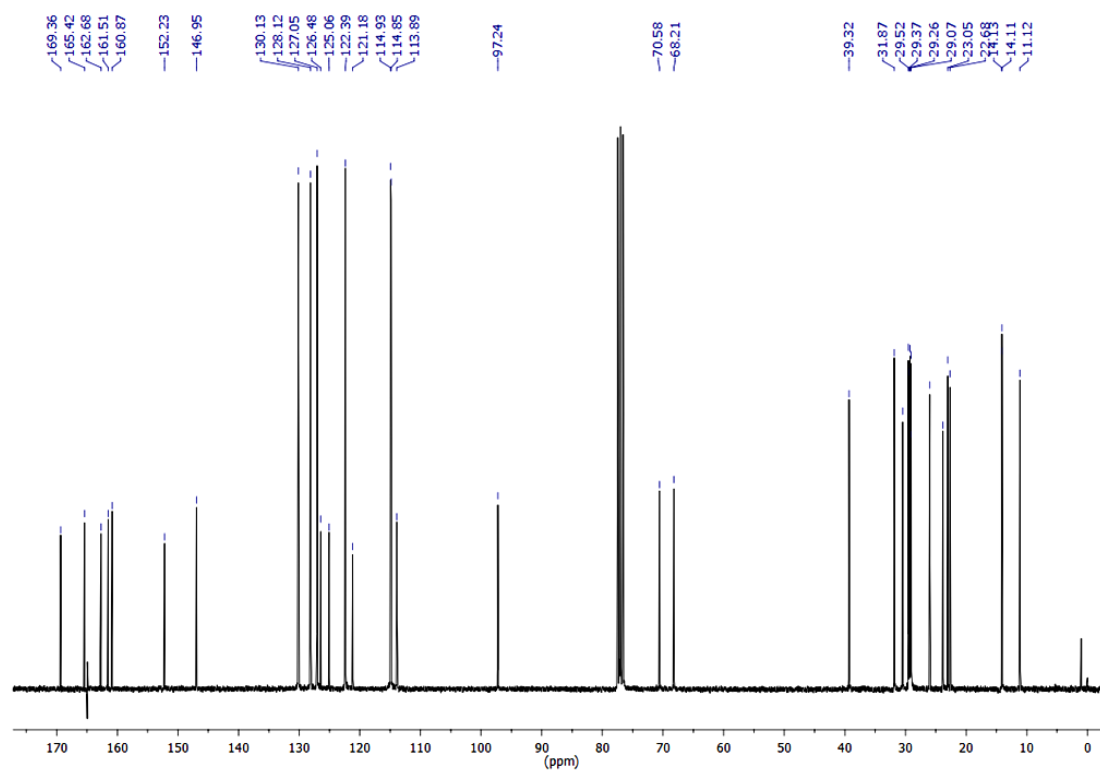
Espectro 197. Espectro de RMN de <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz) do composto **71e**.



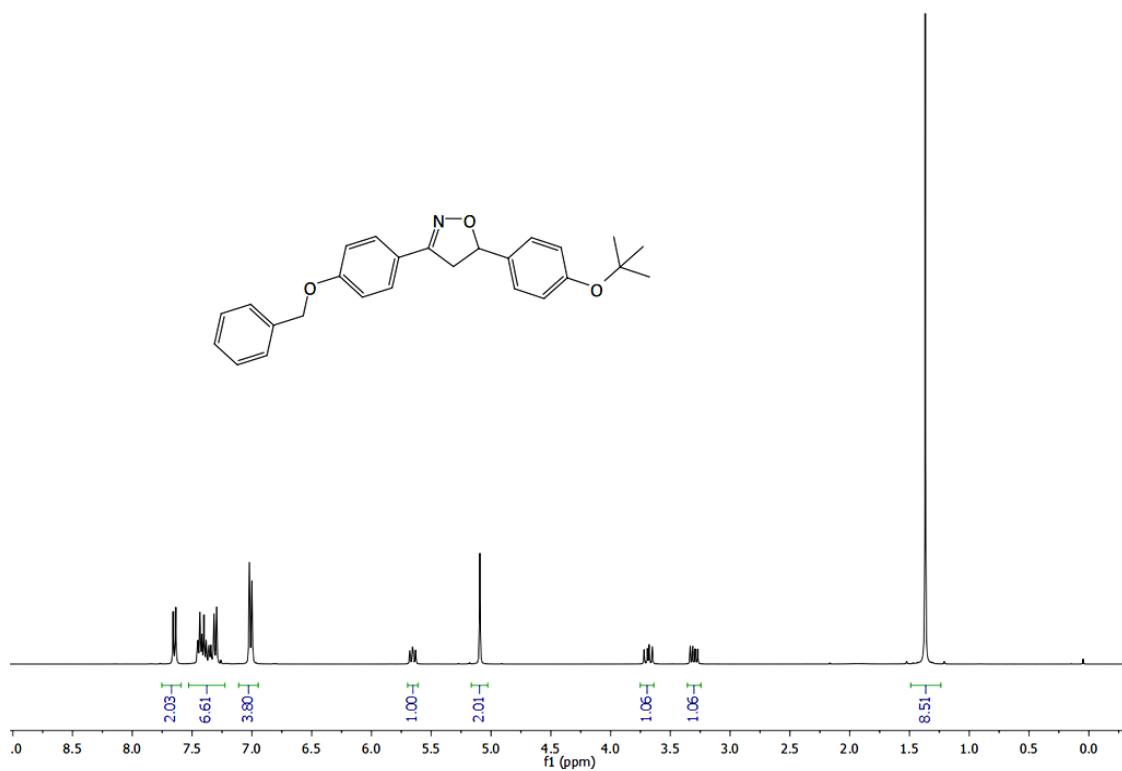
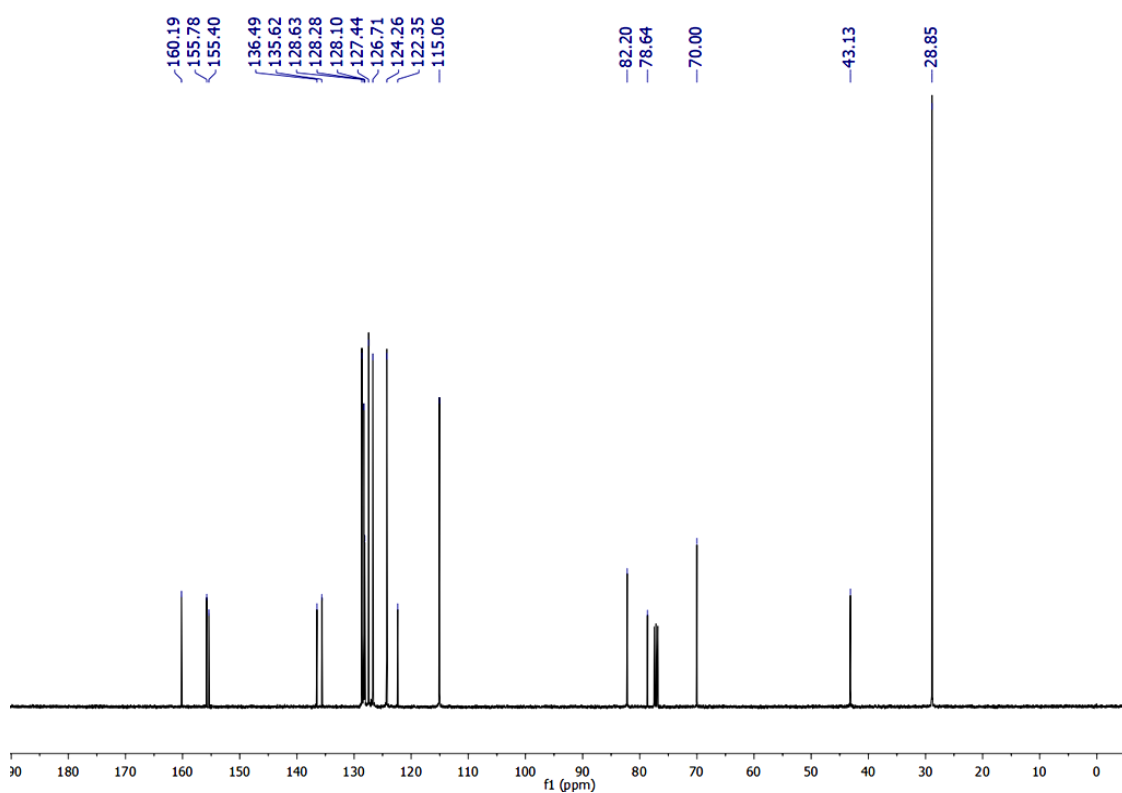
Espectro 198. Espectro de RMN de <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz) do composto **71e**.

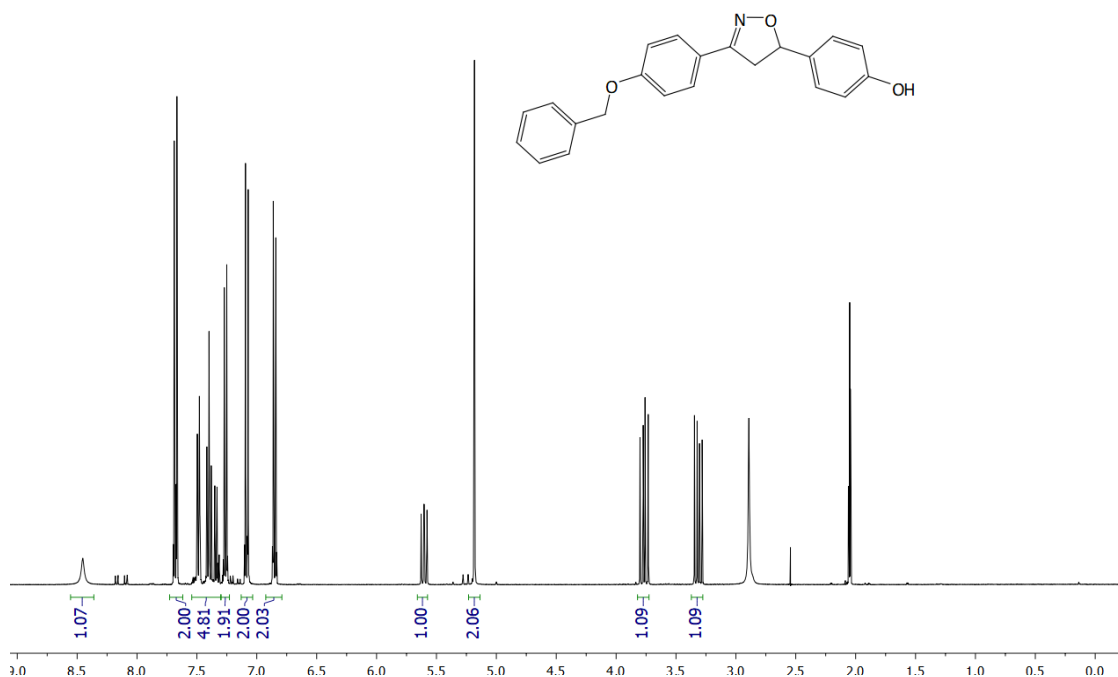
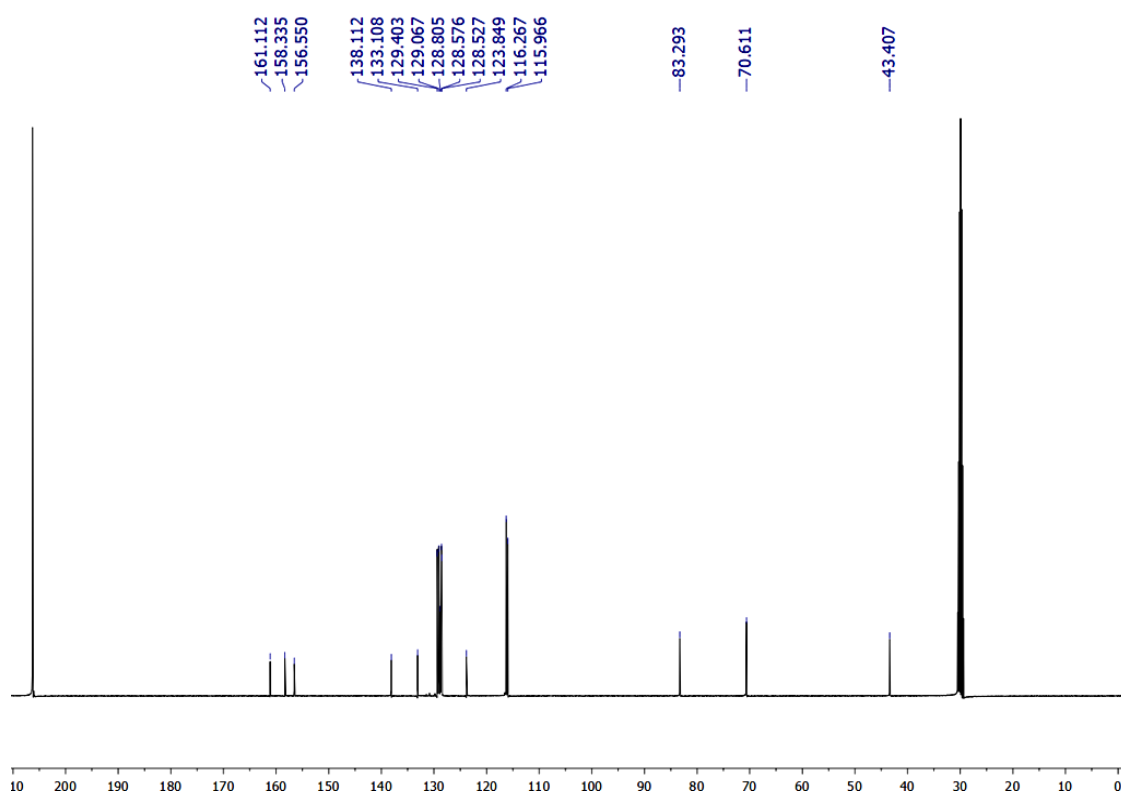


Espectro 199. Espectro de RMN de <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz) do composto 71f.

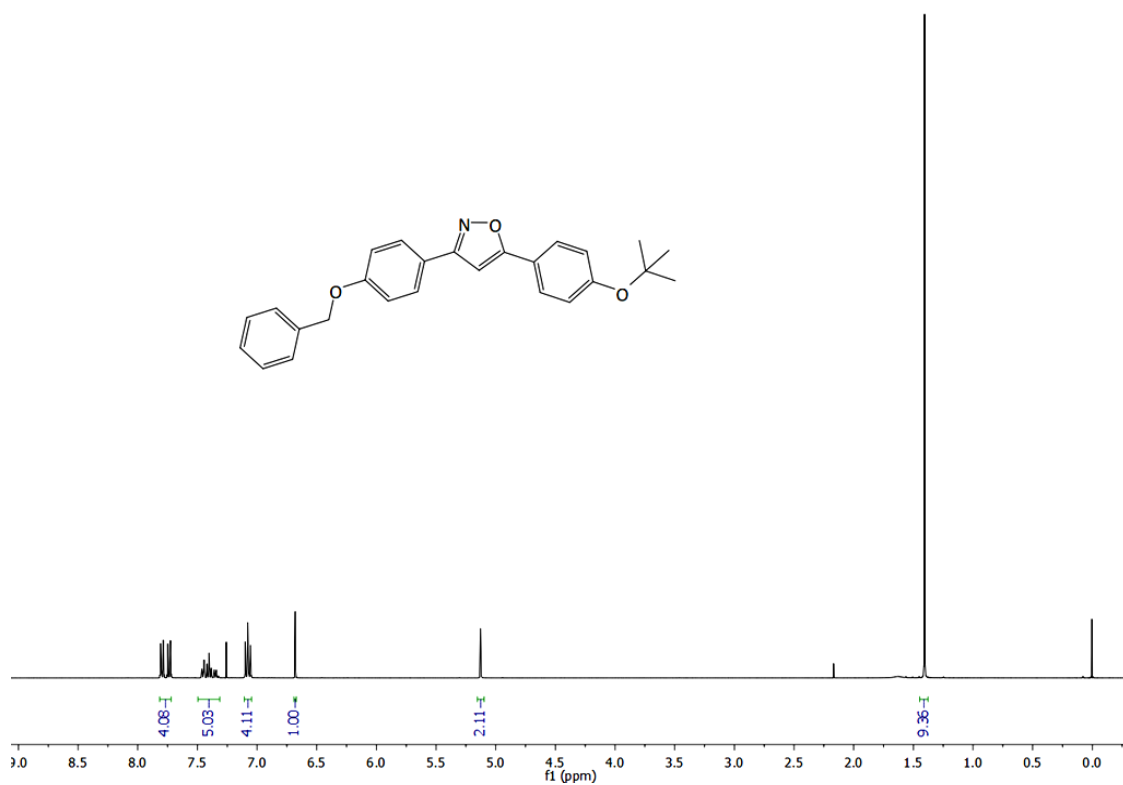
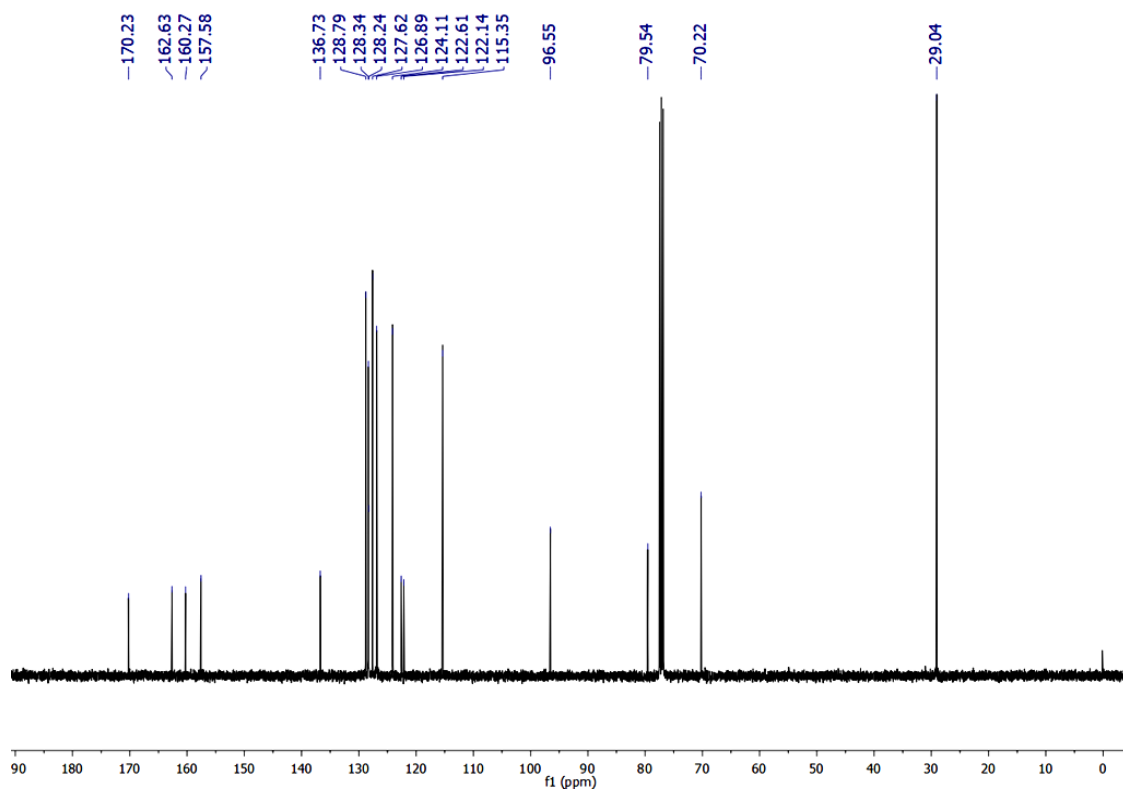


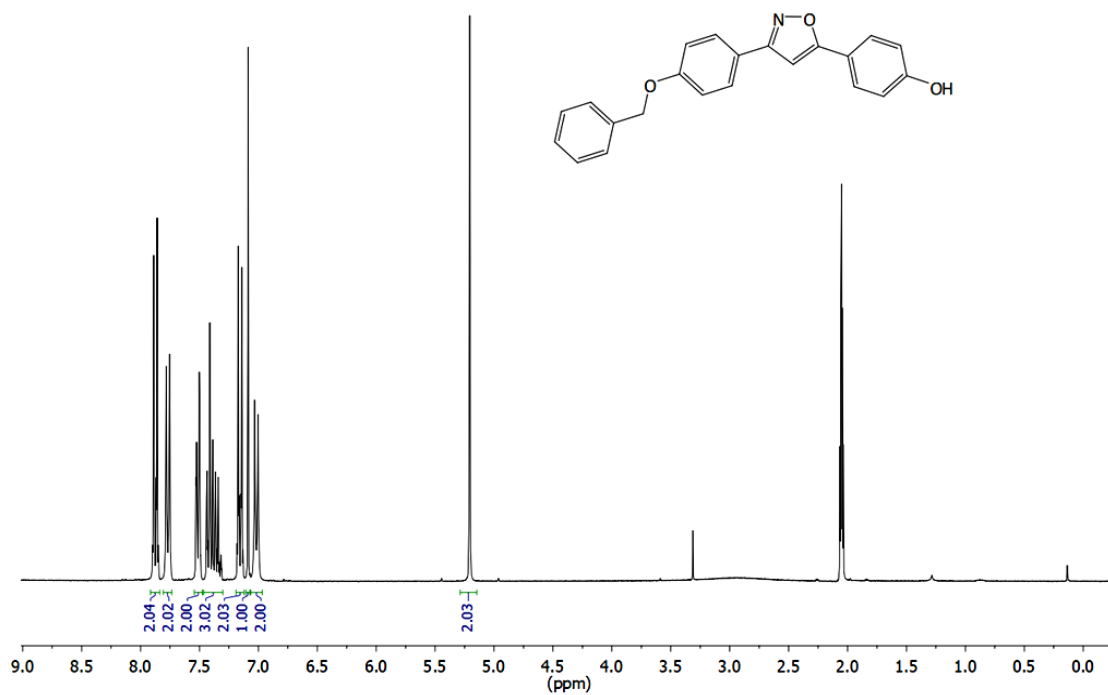
Espectro 200. Espectro de RMN de <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz) do composto 71f.

Espectro 201. Espectro de RMN de <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz) do composto **73**.Espectro 202. Espectro de RMN de <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz) do composto **73**.

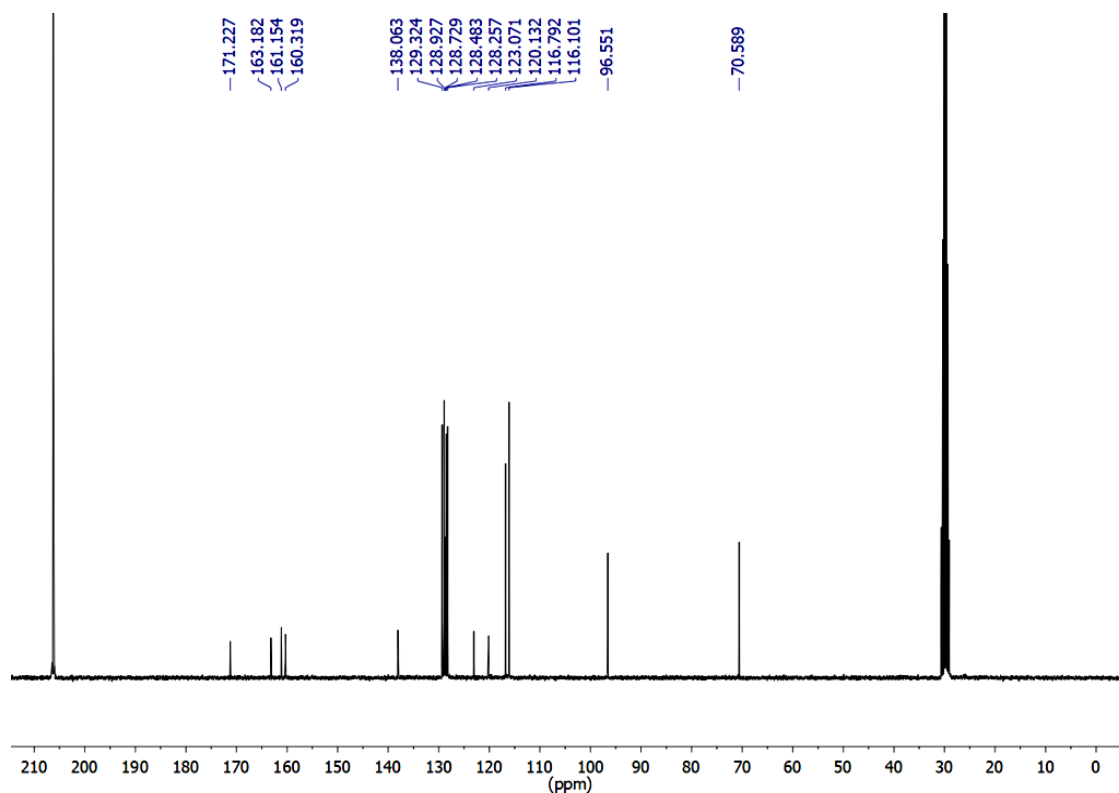
Espectro 203. Espectro de RMN de <sup>1</sup>H (Acetona-d<sub>6</sub>, 400MHz) do composto **74**.Espectro 204. Espectro de RMN de <sup>13</sup>C (Acetona-d<sub>6</sub>, 100 MHz) do composto **74**.



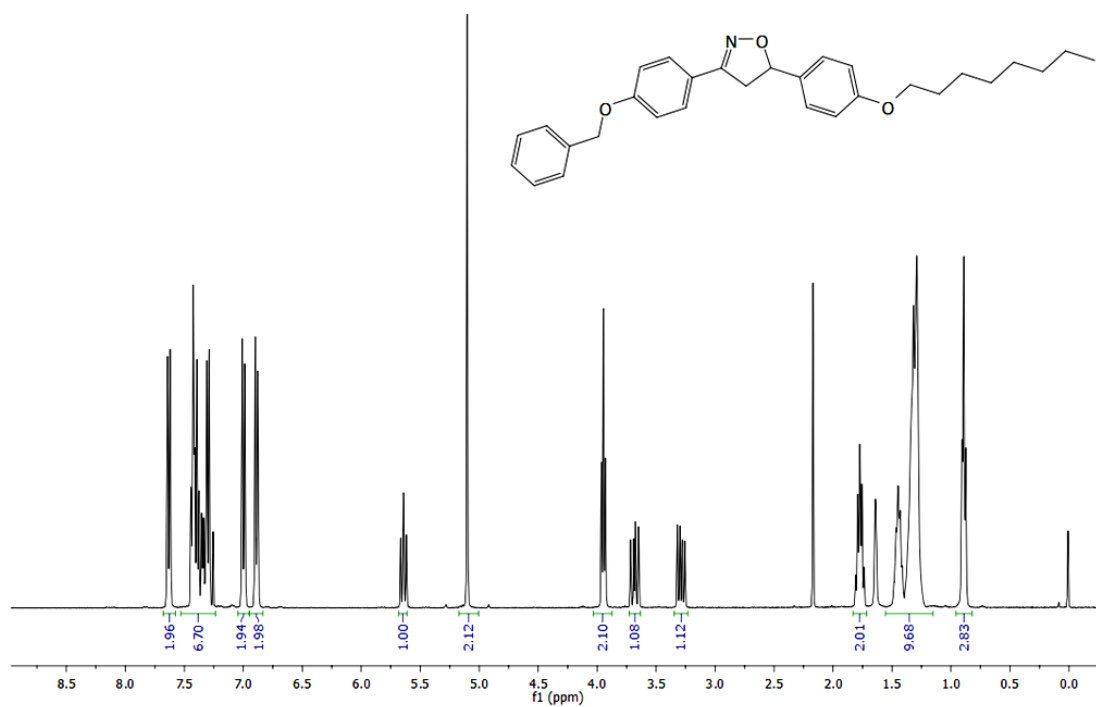
Espectro 205. Espectro de RMN de <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz) do composto **77**.Espectro 206. Espectro de RMN de <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz) do composto **77**.



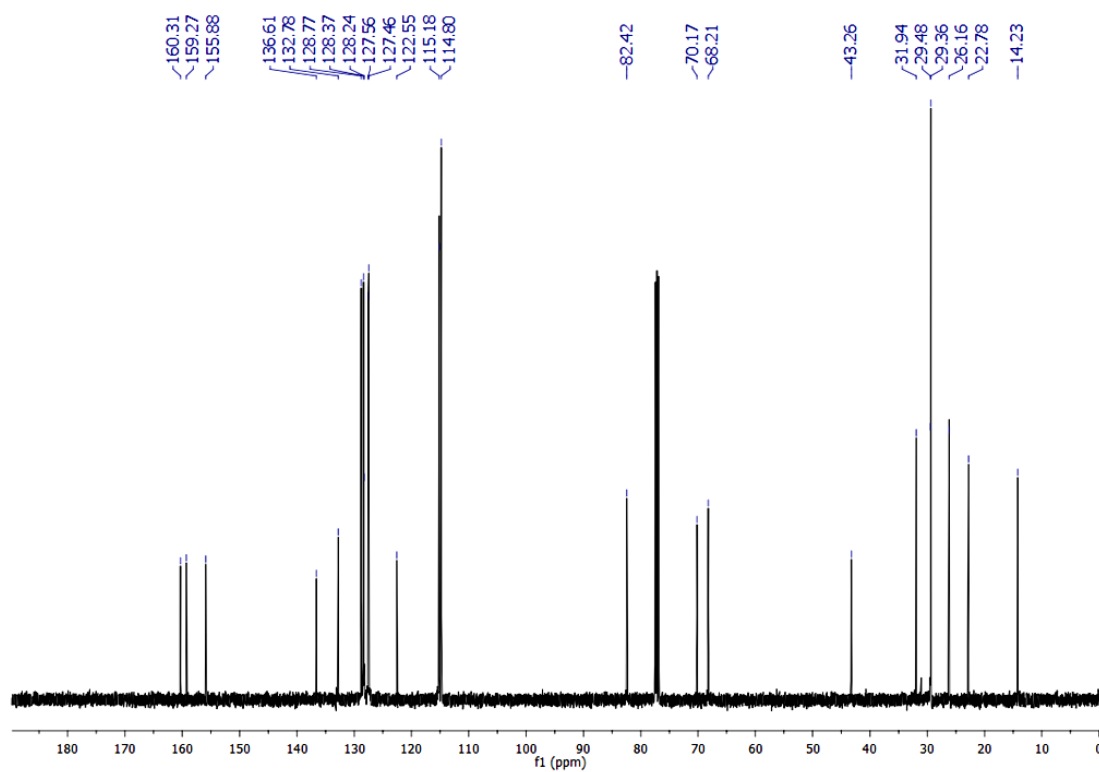
Espectro 207. Espectro de RMN de <sup>1</sup>H (Acetona-d<sup>6</sup>, 300MHz) do composto **78**.



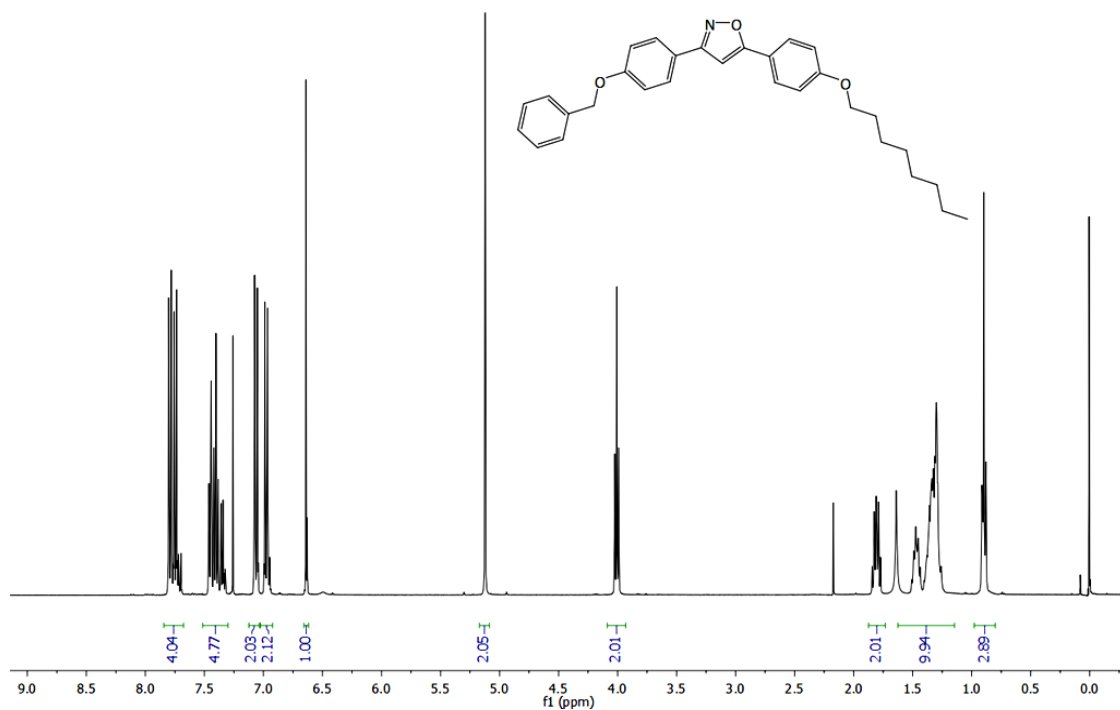
Espectro 208. Espectro de RMN de <sup>13</sup>C (Acetona-d<sup>6</sup>, 75 MHz) do composto **78**.



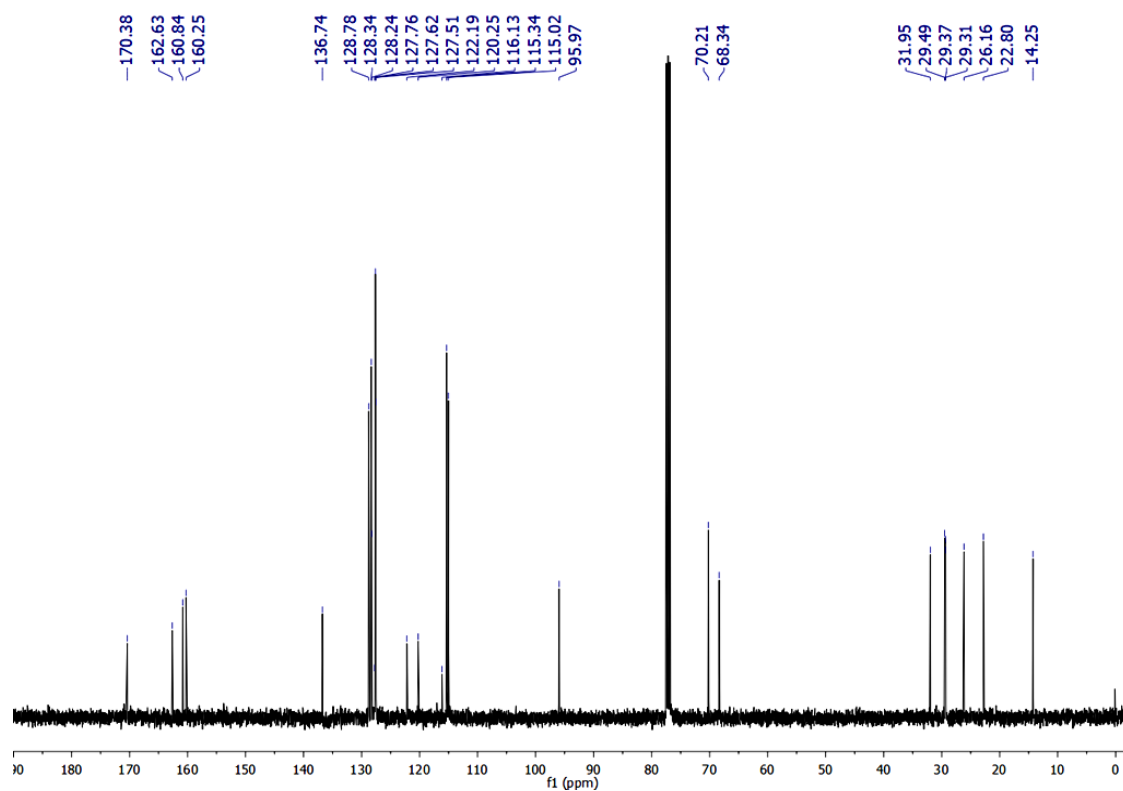
Espectro 209. Espectro de RMN de <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz) do composto **75**.



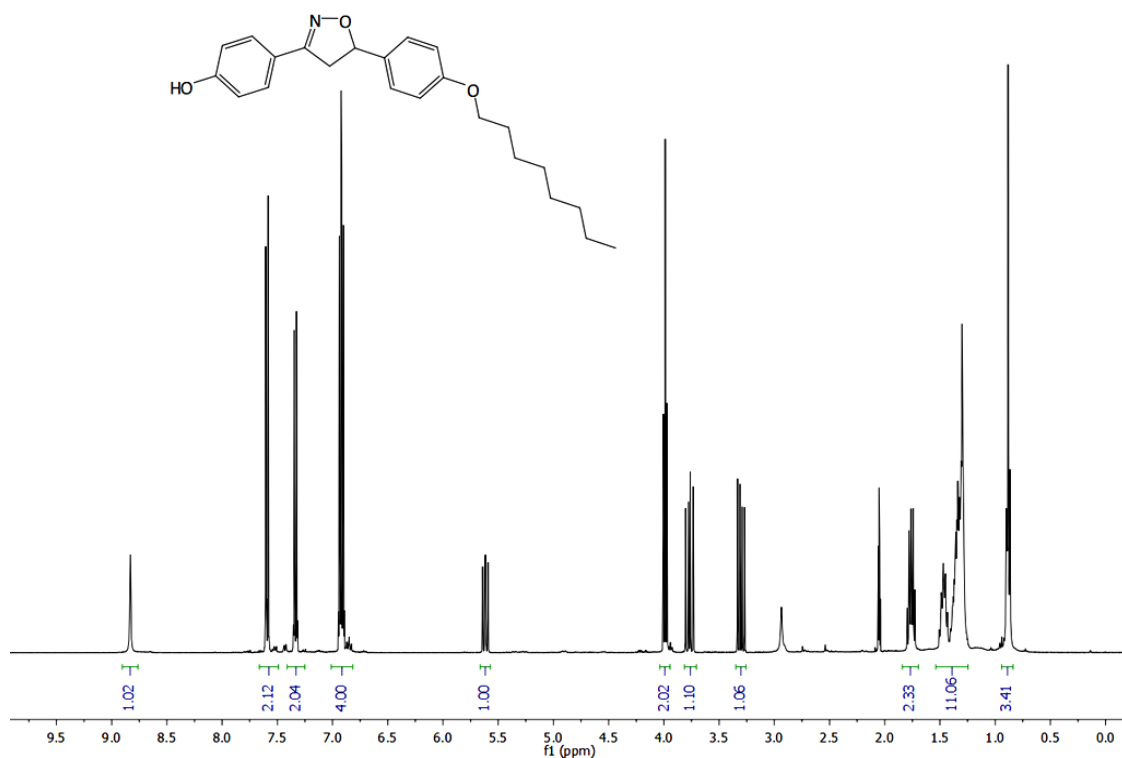
Espectro 210. Espectro de RMN de <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz) do composto **75**.



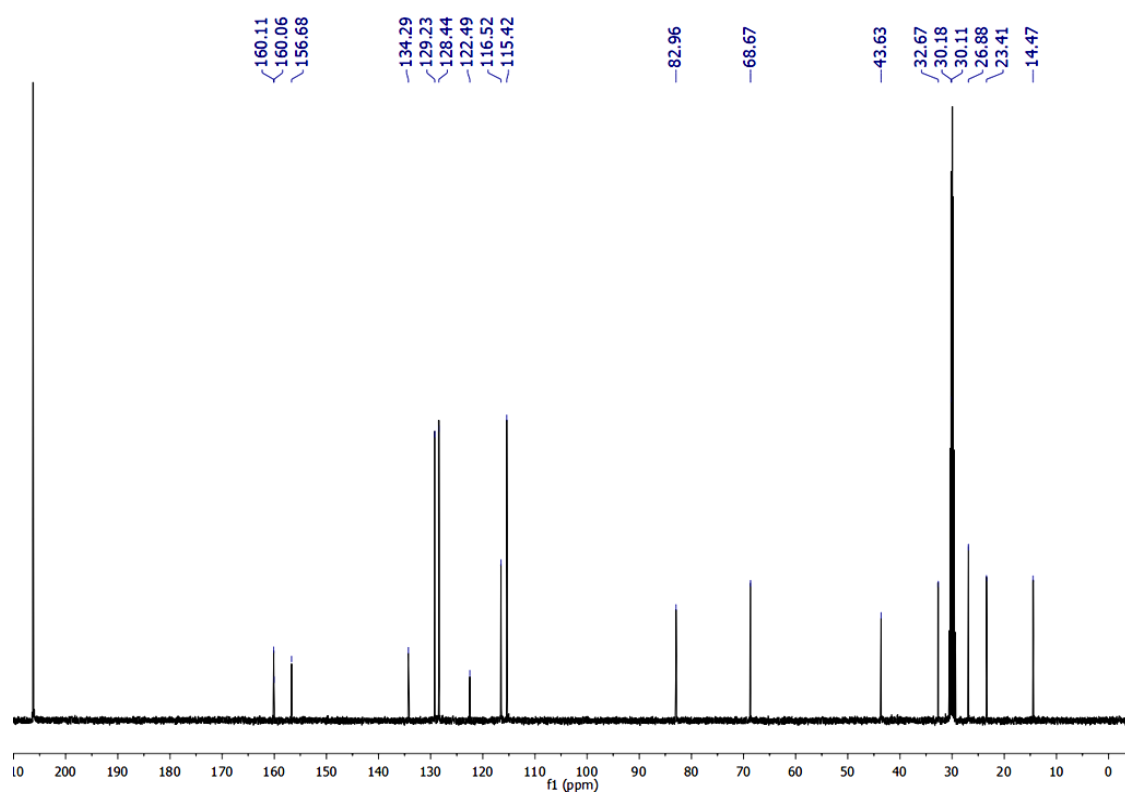
Espectro 211. Espectro de RMN de <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz) do composto **79**.



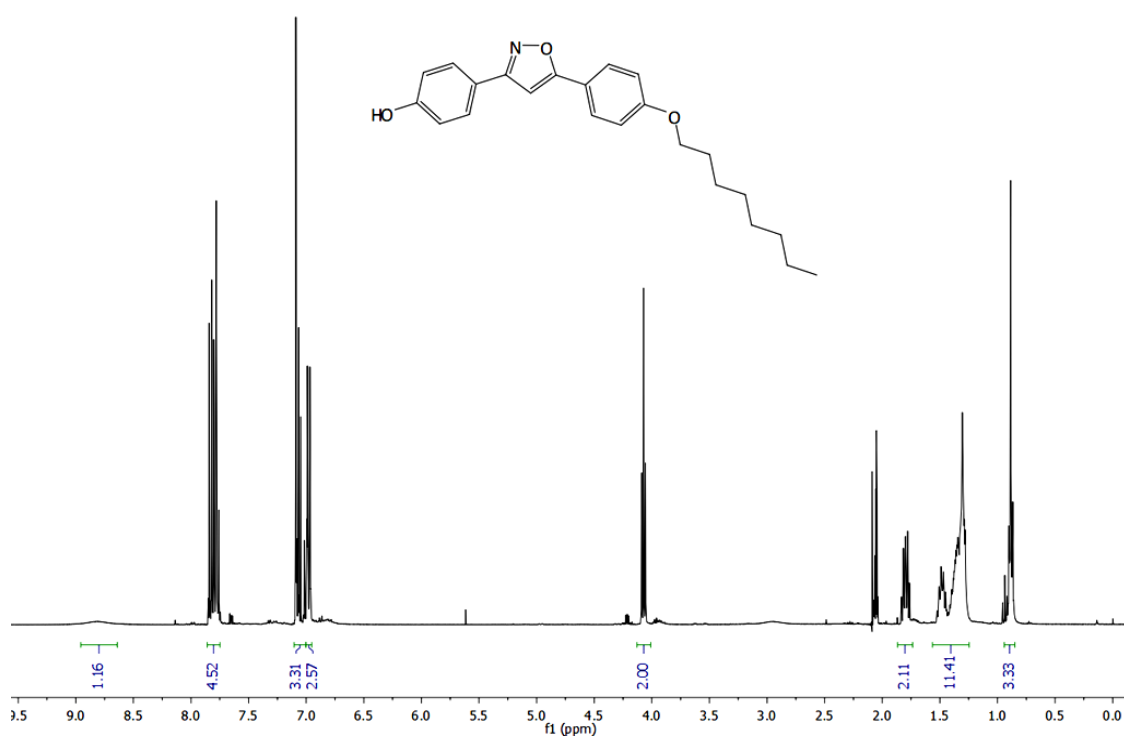
Espectro 212. Espectro de RMN de <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz) do composto **79**.



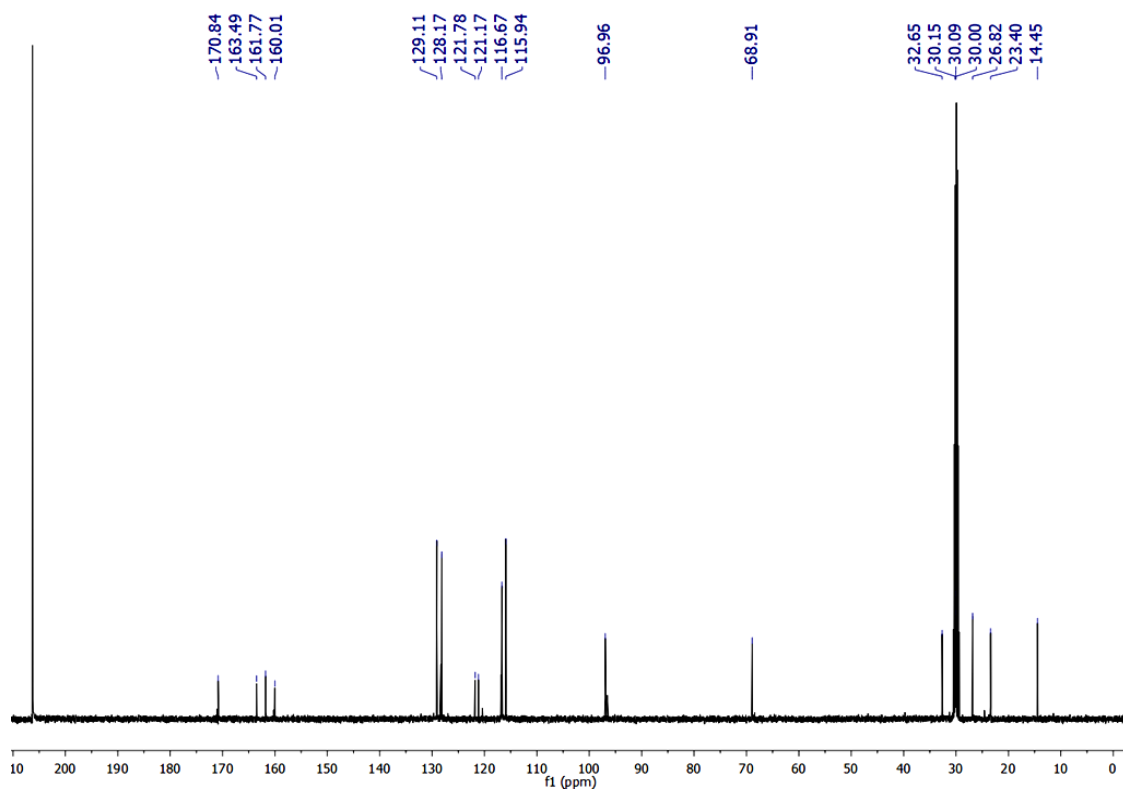
Espectro 213. Espectro de RMN de <sup>1</sup>H (Acetona-d<sup>6</sup>, 400 MHz) do composto **76**.



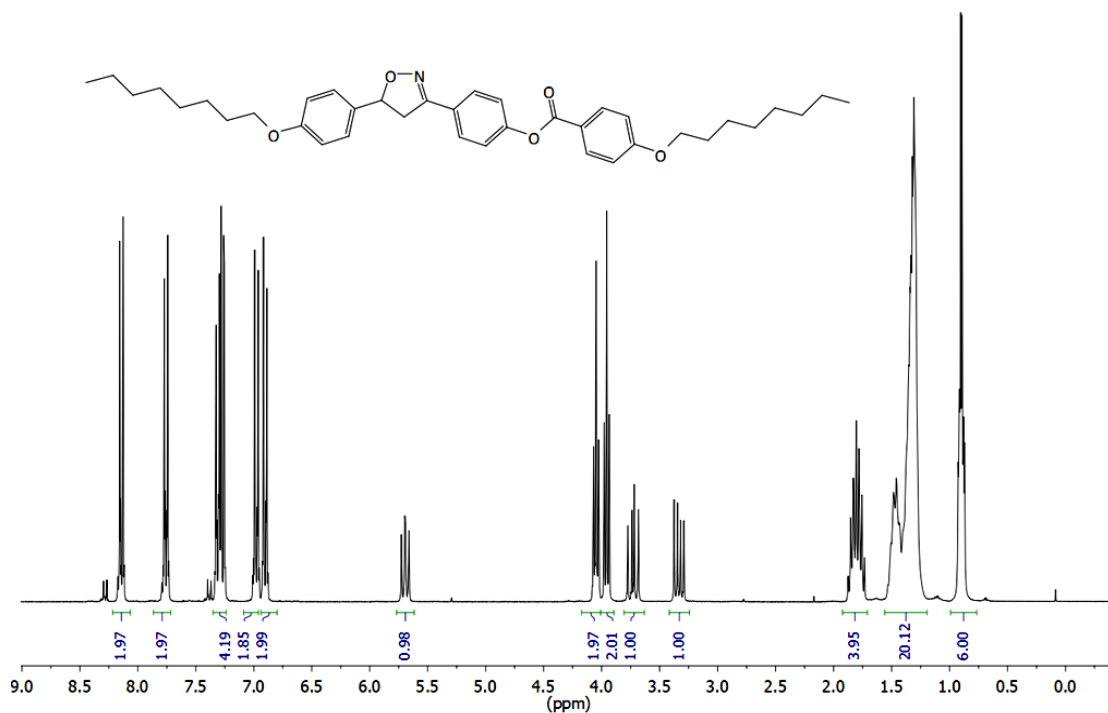
Espectro 214. Espectro de RMN de <sup>13</sup>C (Acetona-d<sup>6</sup>, 100 MHz) do composto **76**.



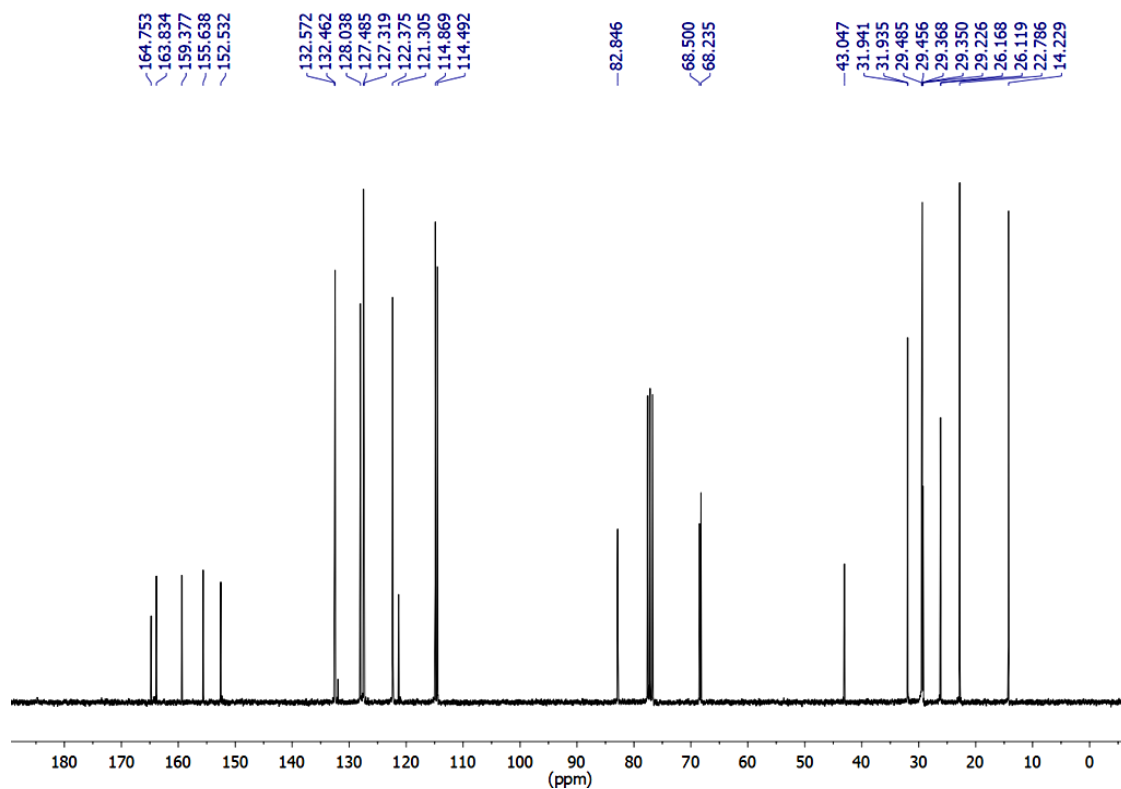
Espectro 215. Espectro de RMN de <sup>1</sup>H (Acetona-d<sup>6</sup>, 400 MHz) do composto **80**.



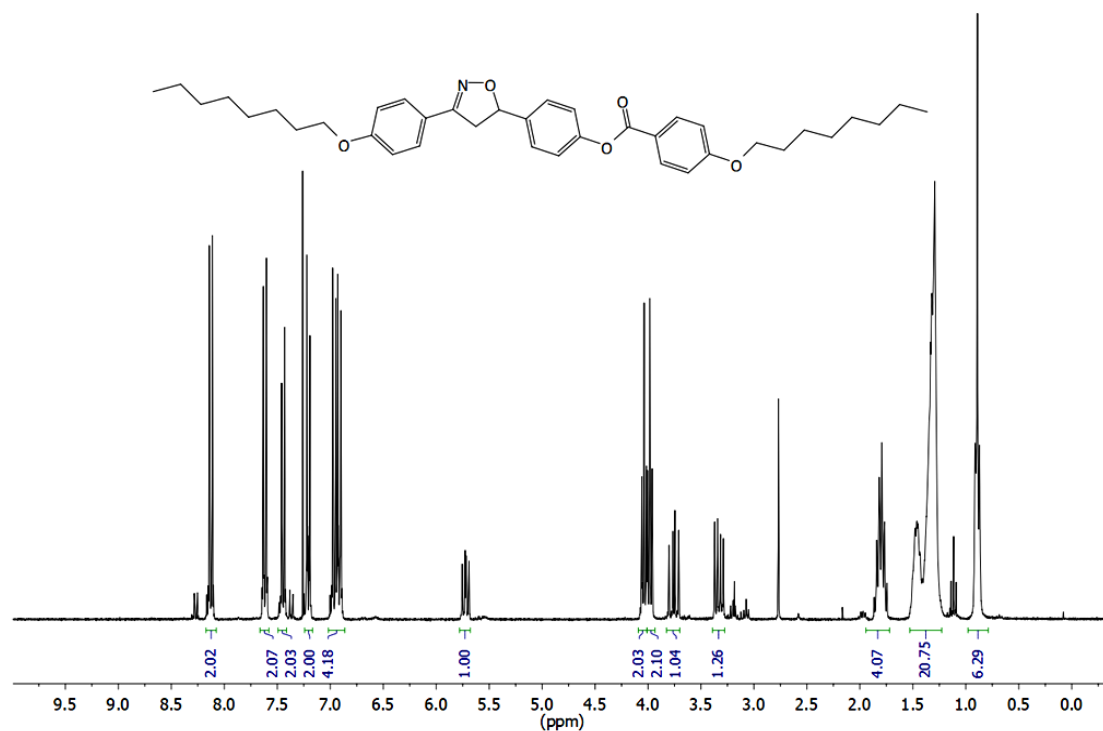
Espectro 216. Espectro de RMN de <sup>13</sup>C (Acetona-d<sup>6</sup>, 100 MHz) do composto **80**.



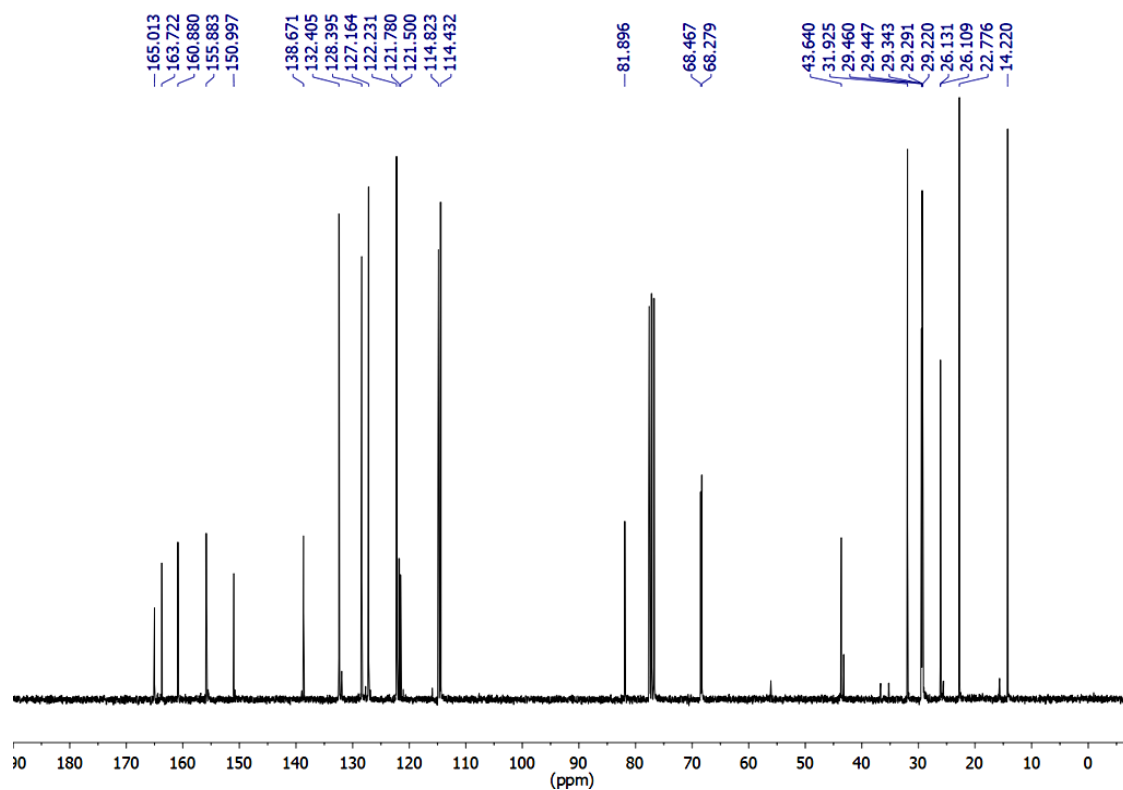
Espectro 217. Espectro de RMN de <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz) do composto **82**.



Espectro 218. Espectro de RMN de <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz) do composto **82**.

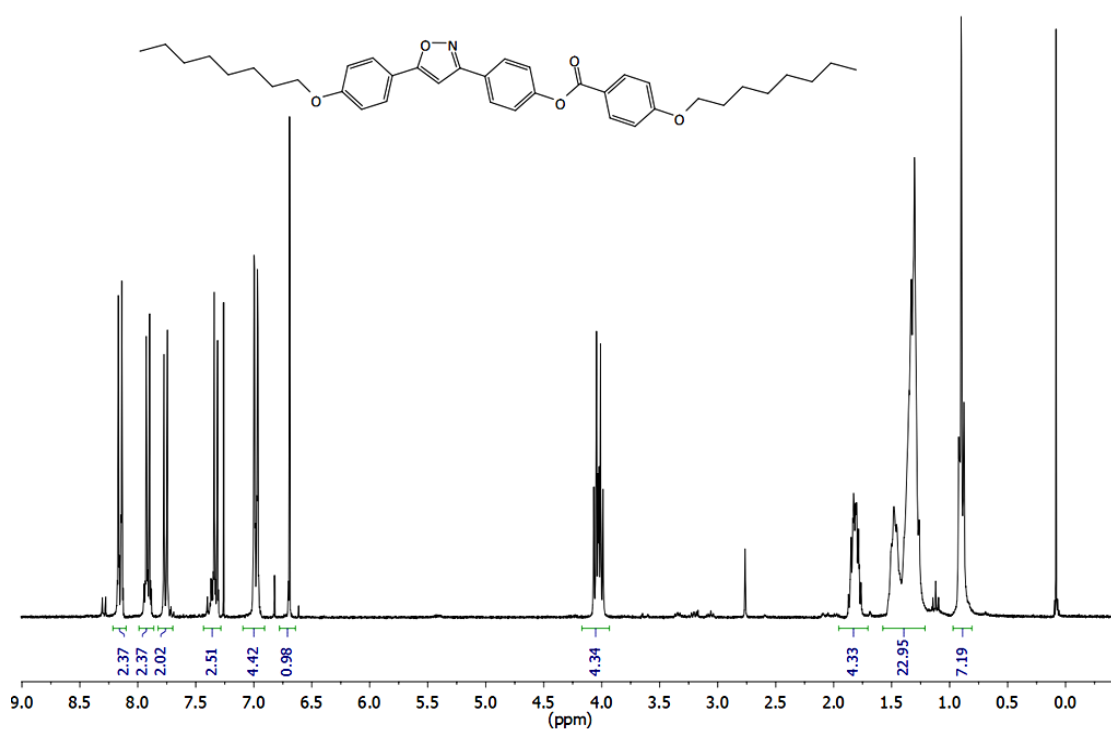


Espectro 219. Espectro de RMN de <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz) do composto **83**.

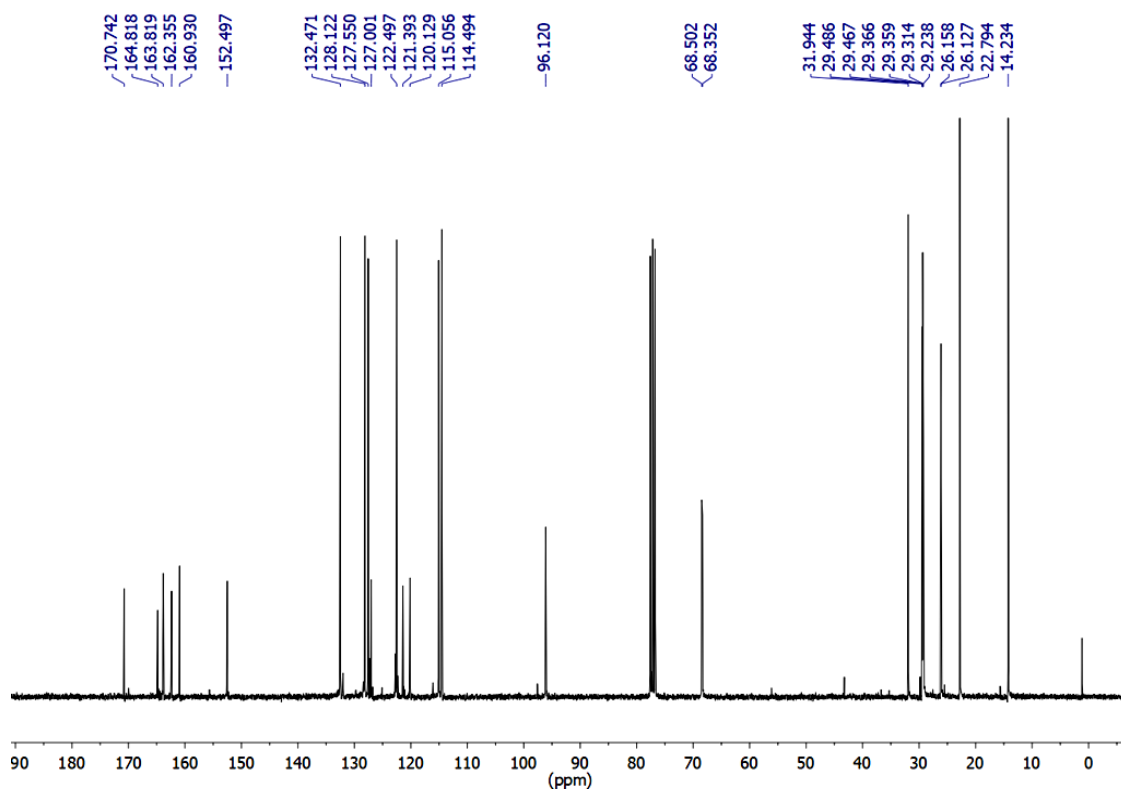


Espectro 220. Espectro de RMN de <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz) do composto **83**.

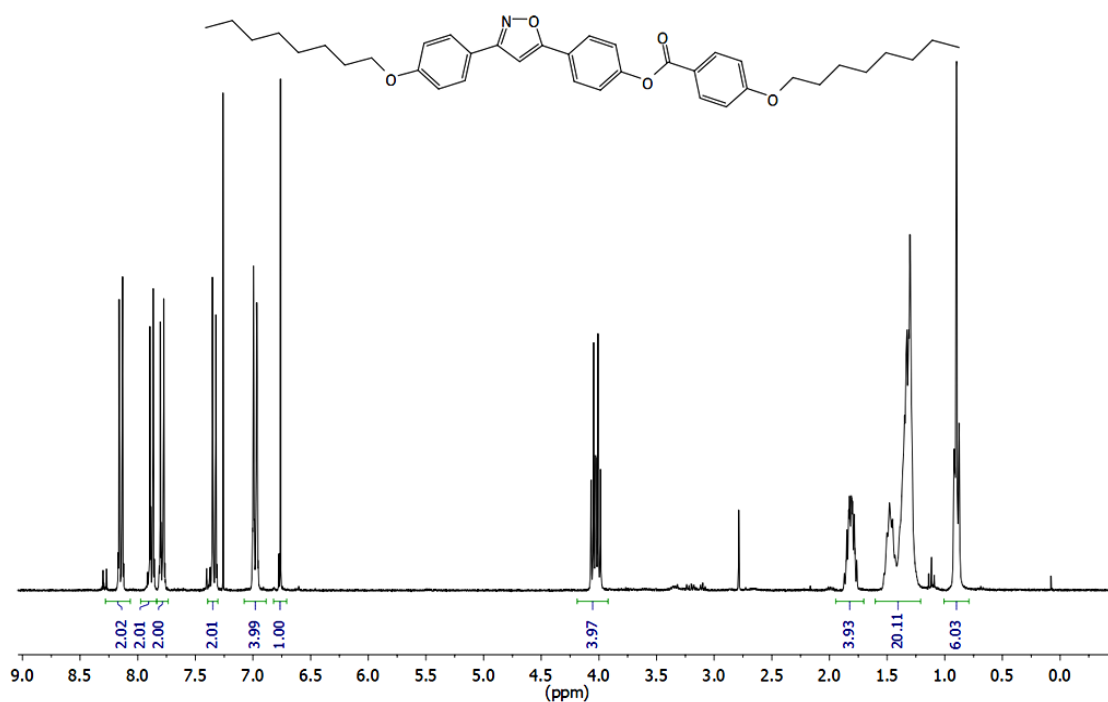




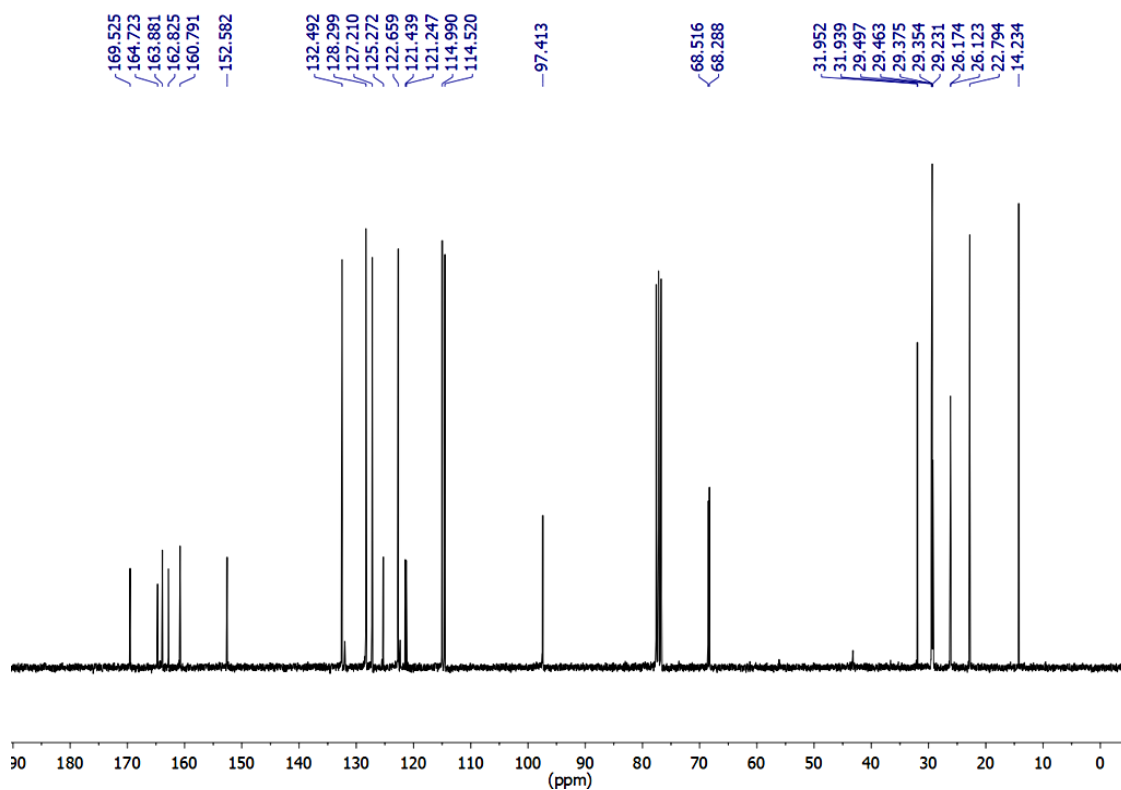
Espectro 221. Espectro de RMN de <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz) do composto **84**.



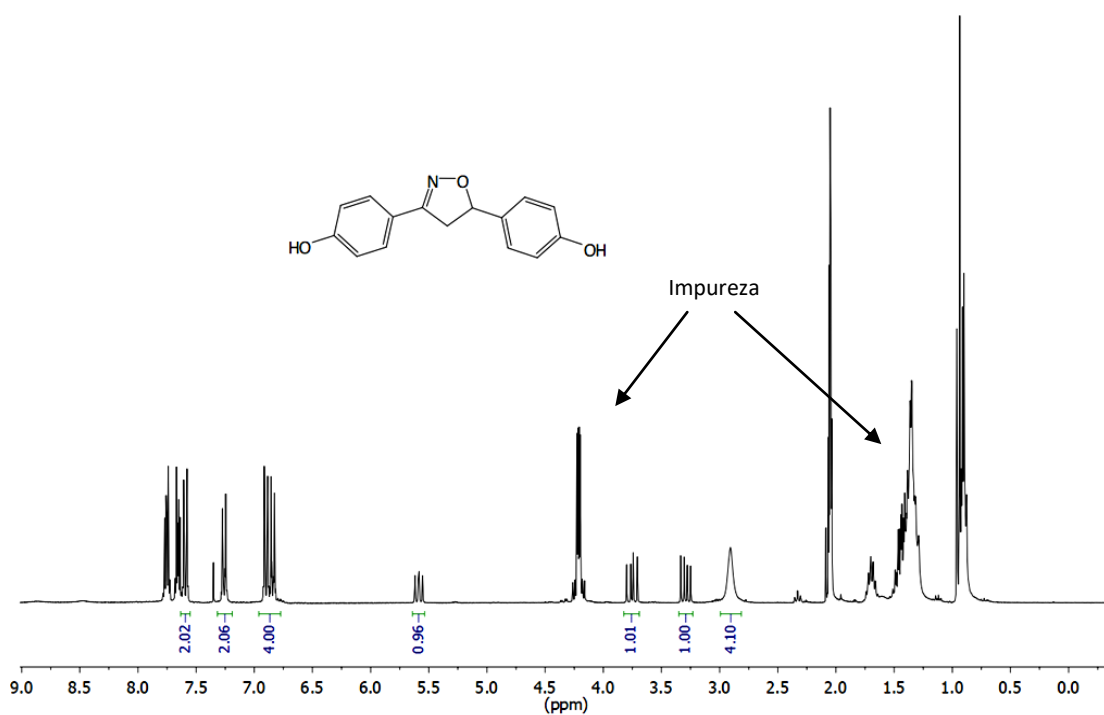
Espectro 222. Espectro de RMN de <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz) do composto **84**.



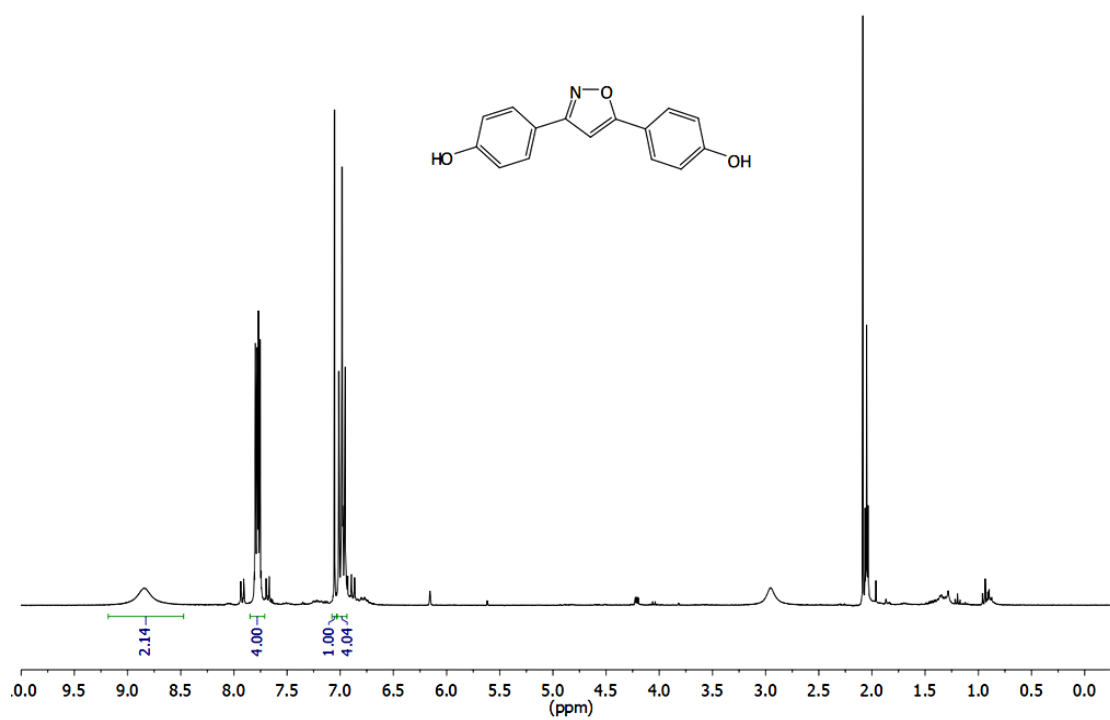
Espectro 223. Espectro de RMN de <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz) do composto **85**.



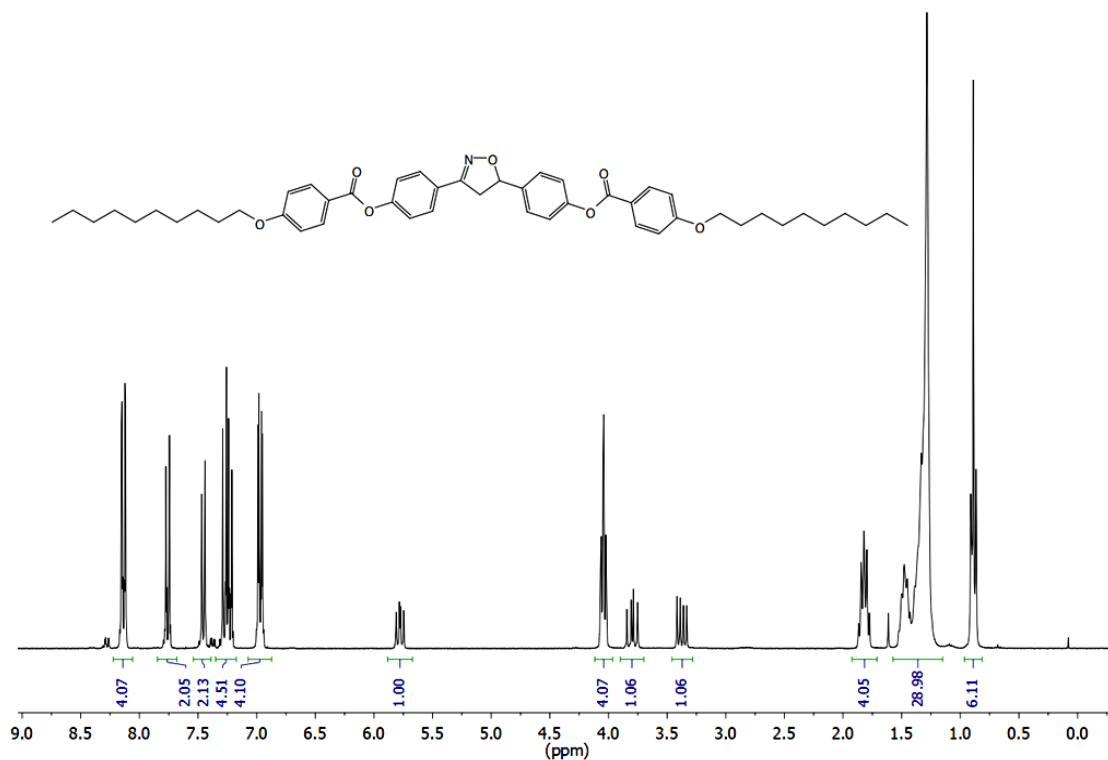
Espectro 224. Espectro de RMN de <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz) do composto **85**.



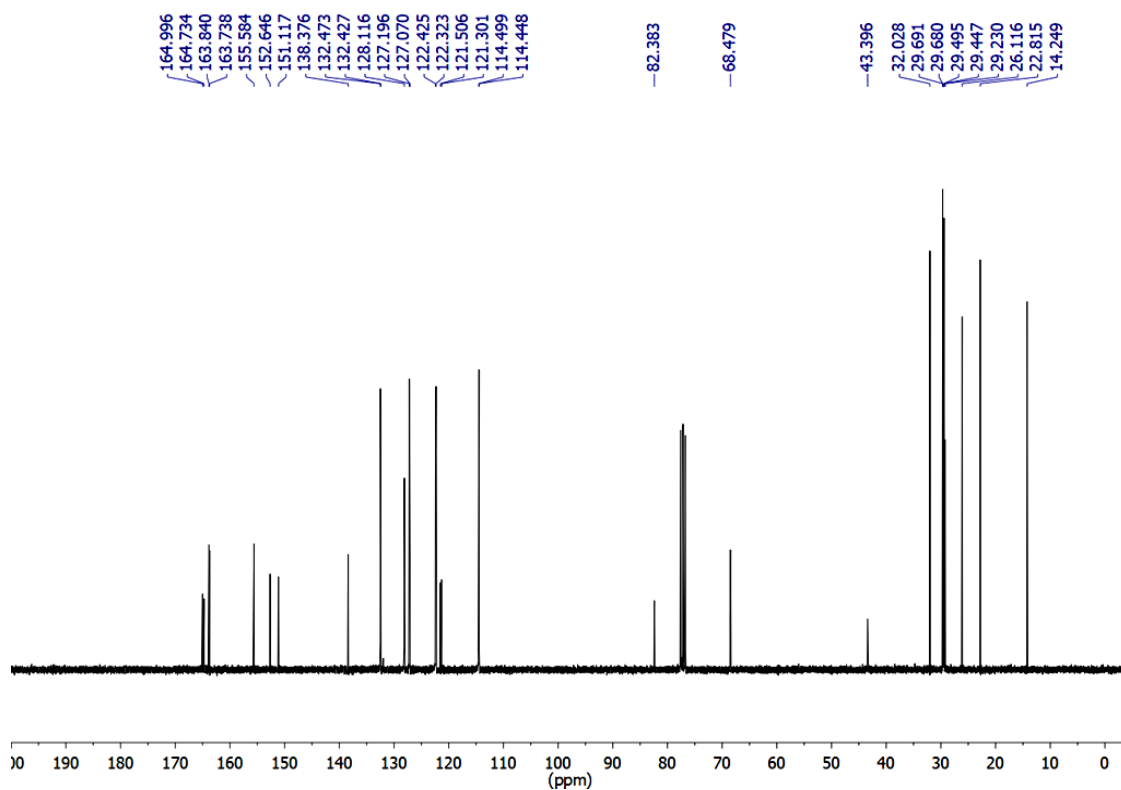
Espectro 225. Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  (Acetona- $\text{d}^6$ , 300MHz) do composto **86**.



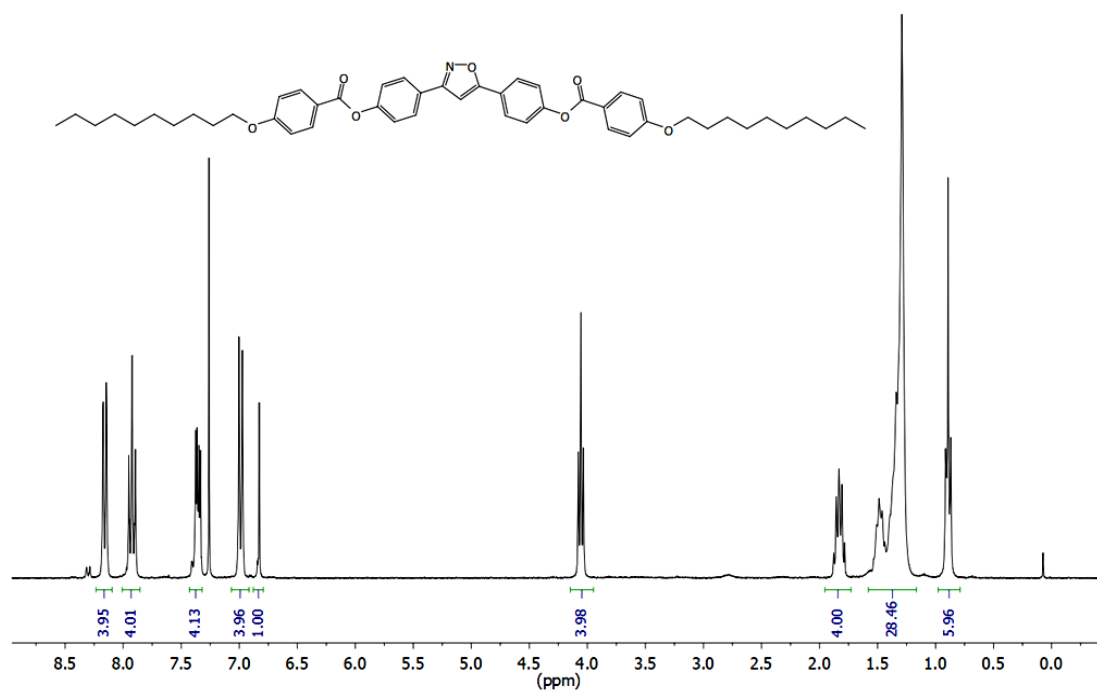
Espectro 226. Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  (Acetona- $\text{d}^6$ , 300MHz) do composto **87**.



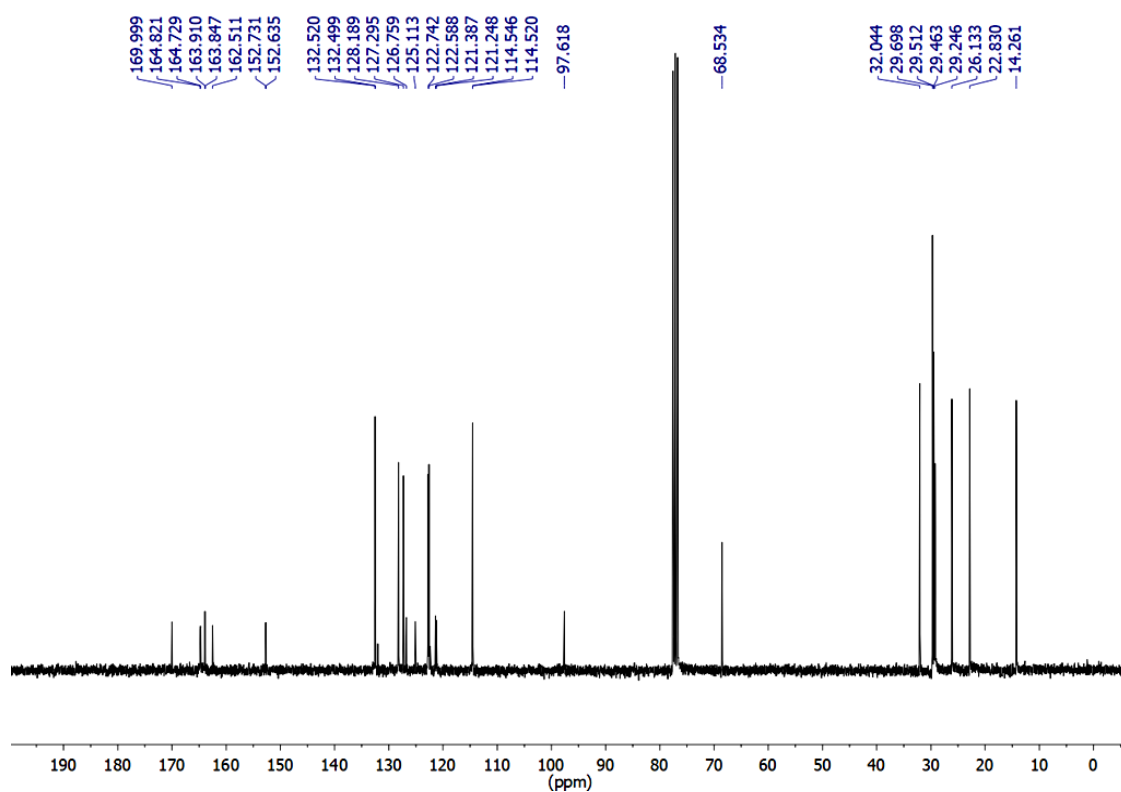
Espectro 227. Espectro de RMN de <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz) do composto **88**.



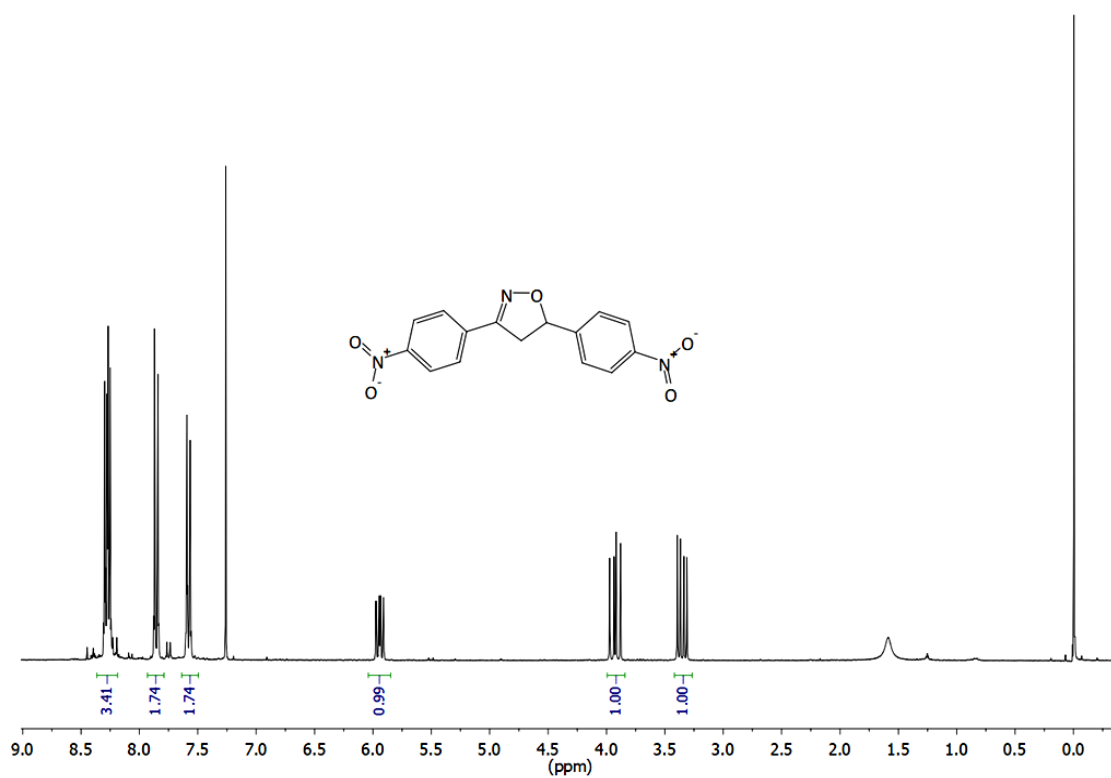
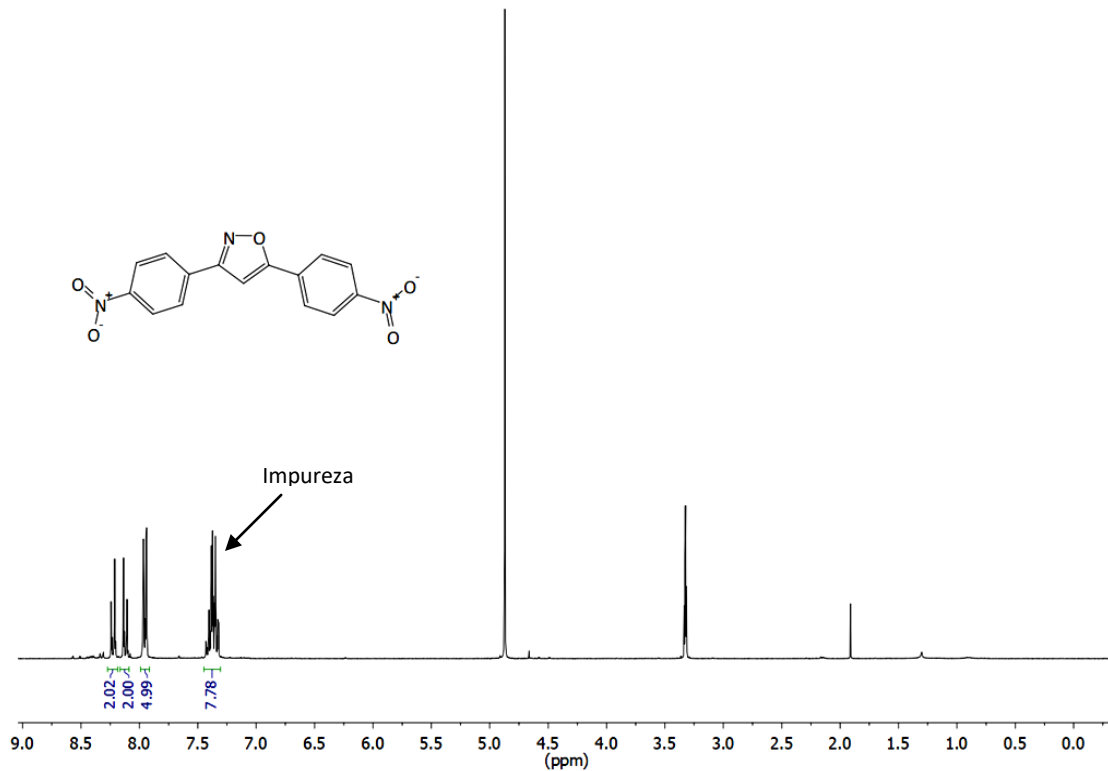
Espectro 228. Espectro de RMN de <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz) do composto **88**.

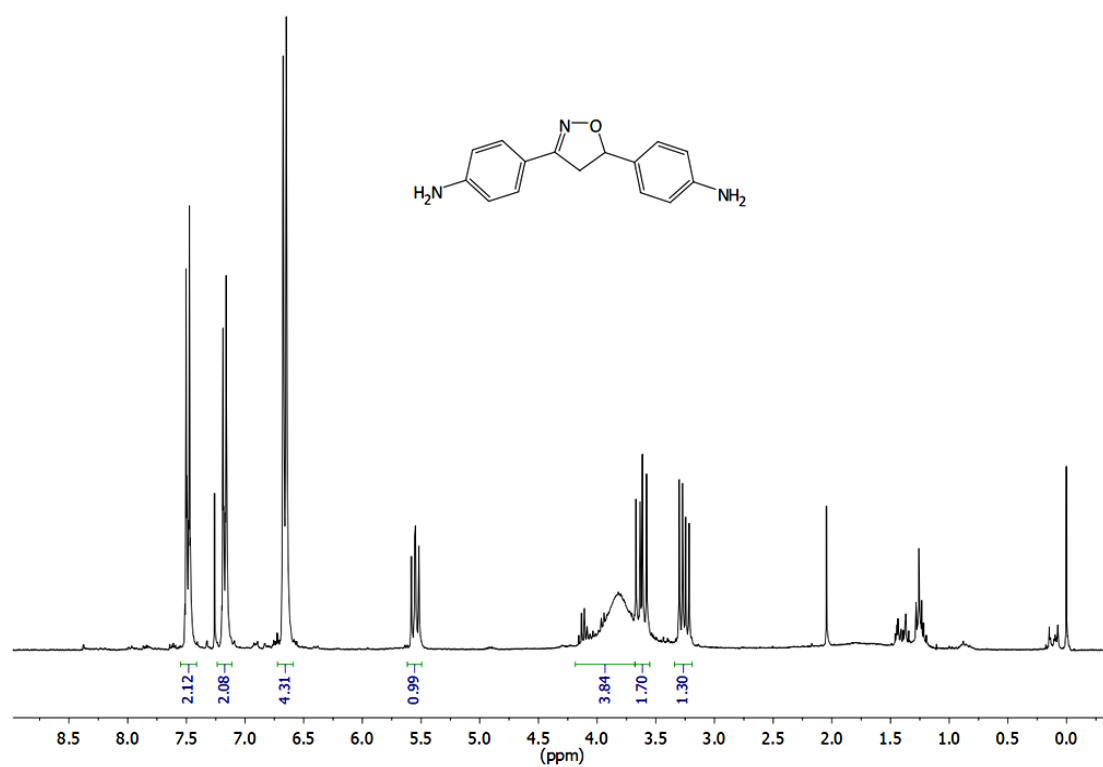


Espectro 229. Espectro de RMN de <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz) do composto **89**.

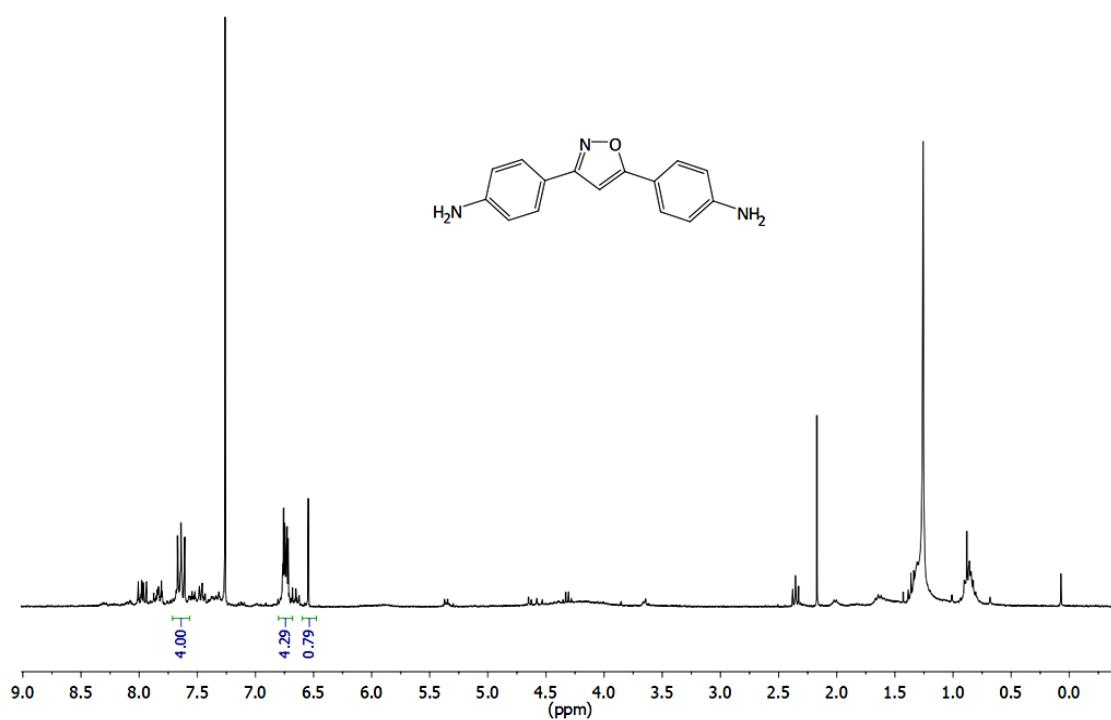


Espectro 230. Espectro de RMN de <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz) do composto **89**.

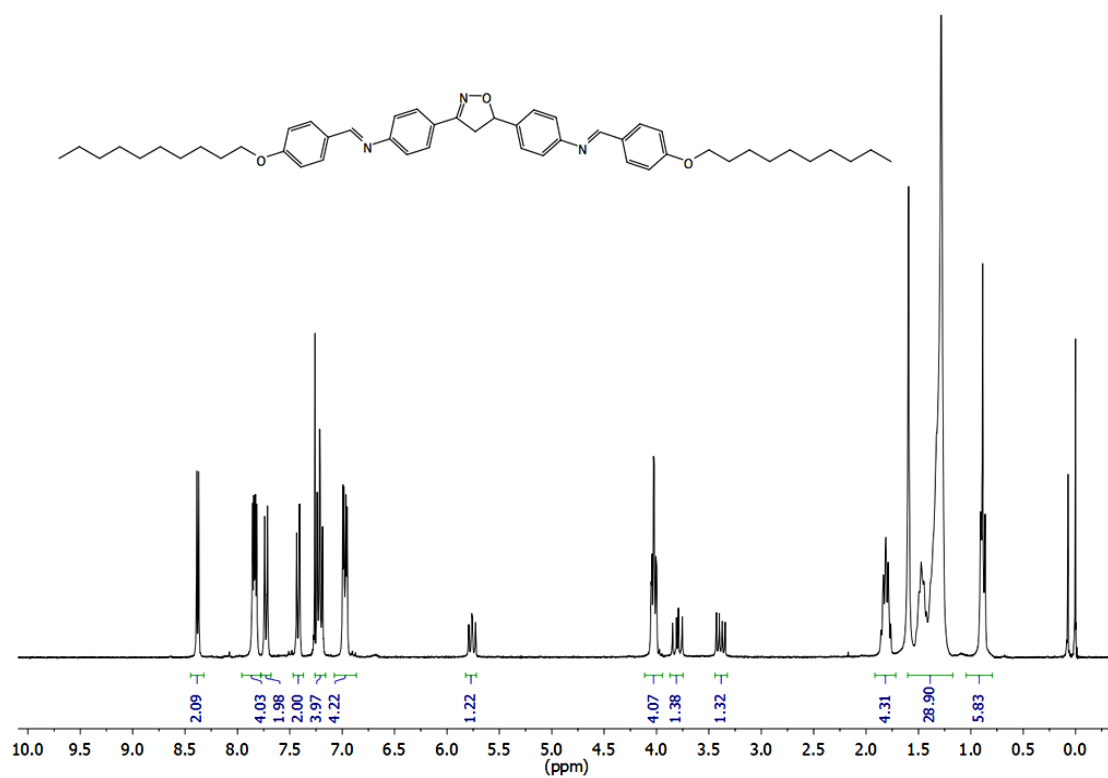
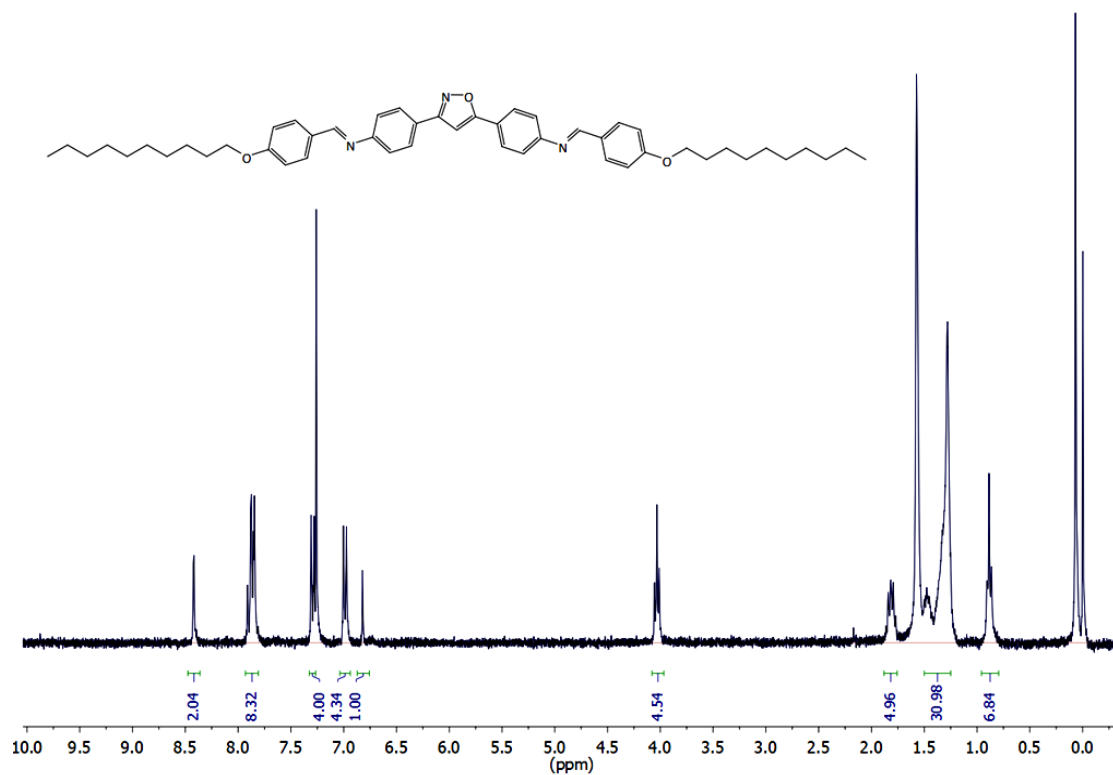
Espectro 231. Espectro de RMN de <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 300MHz) do composto **90**.Espectro 232. Espectro de RMN de <sup>1</sup>H (Metanol-d<sup>4</sup>, 300 MHz) do composto **92**.



Espectro 233. Espectro de RMN de <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 300MHz) do composto **91**.



Espectro 234. Espectro de RMN de <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 300MHz) do composto **93**.

Espectro 235. Espectro de RMN de <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 300MHz) do composto **94**.Espectro 236. Espectro de RMN de <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 300MHz) do composto **95**.



## ANEXOS

## Artigo Publicado

LIQUID CRYSTALS, 2016  
<http://dx.doi.org/10.1080/02678292.2016.1193908>



## Hybrid liquid crystals tetrazolyl and isoxazolyl cinnamates

Rafaela R. da Rosa<sup>a</sup>, Muhammad Tariq<sup>a,b,d</sup>, Caroline S. B. Weber<sup>a</sup>, Shahid Hameed<sup>b</sup>, Sidnei Silva<sup>c</sup> and Aloir A. Merlo<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Chemistry Institute, UFRGS, Porto Alegre, Brazil; <sup>b</sup>Department of Chemistry, Quaid-i-Azam University, Islamabad, Pakistan; <sup>c</sup>Laboratory of Natural and Synthetics Products, University of Caxias do Sul, Caxias do Sul, Brazil; <sup>d</sup>Department of Chemistry, Shaheed BB University Sheringal Dir (U), Sheringal, Pakistan

## ABSTRACT

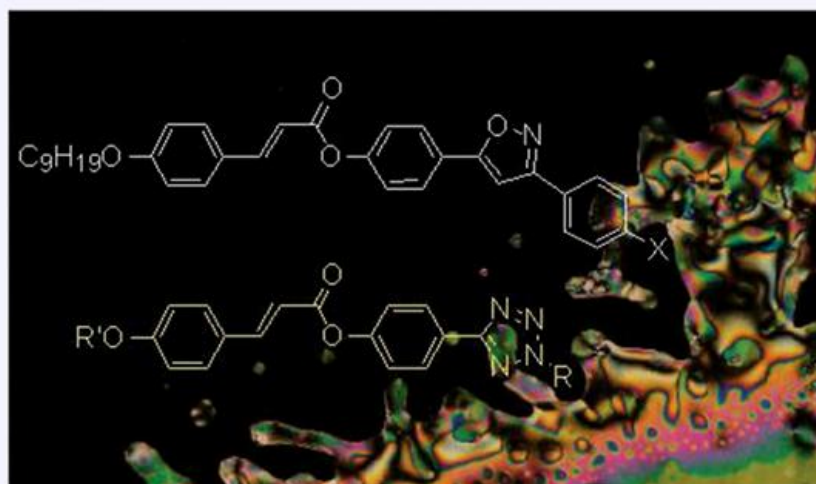
In this work, a series of isoxazolyl and tetrazolylcinnamic ester hybrid liquid crystals (HLCs) were synthesised and their mesomorphic behaviour was analysed. Cinnamic acid derivatives were prepared by Knoevenagel condensation of malonic acid and arylaldehydes. Five-membered tetrazoles and isoxazoles were prepared by [3 + 2] 1,3-dipolar cycloaddition. Tetrazoles were synthesised by sodium azide addition to aryl nitrile, while isoxazoles were synthesised by aryl nitrile oxide addition to alkenes to form isoxazolines, followed by MnO<sub>2</sub>-oxidation. Tetrazolyltolane compounds were also synthesised and their LC behaviour compared with cinnamic esters. HLCs containing isoxazole rings displayed a large mesophase range with high clearing temperature (*T<sub>c</sub>*), with predominance of smectic mesophases SmA and SmC. The HLCs decomposed upon heating due to their high clearing temperature (>250°C). HLCs with tetrazole rings showed a narrow nematic mesophase range with enantiotropic or monotropic behaviour.

## ARTICLE HISTORY

Received 28 January 2016  
 Accepted 22 May 2016

## KEYWORDS

Hybrid liquid crystals;  
 cinnamic acid esters;  
 isoxazoles; tetrazoles; [3+2]  
 1-3dipolar cycloaddition



## 1. Introduction

Liquid crystals (LCs) are anisotropic molecules that show spectacular behaviour when observed with polarised optical microscopy. The spectacular optical behaviour is a result of two simultaneously occurring but opposing properties of LCs – birefringence and fluidity. From a basic point of view, these properties are characteristic of two states of matter, solid and liquid, respectively. Through LCs we can see the

birefringence phenomenon in a liquid state, which looks like an isotropic liquid when seen by naked eye. The first liquid crystal displays (LCDs) watches and calculators made use of the LC anisotropy by dynamic scattering mode (DSM).[1] The simultaneous solid-liquid behaviour assigns to LCs size-dependent functions in living cells and in active displays. Small LC molecules such as 5CB (4-cyano-4'-pentylbiphenyl)[2] are the basic molecular materials present in modern

**CONTACT** Aloir A. Merlo aloir.merlo@ufrgs.br

© 2016 Informa UK Limited, trading as Taylor & Francis Group

and technological equipment,[3] while DNA as a giant molecule, is responsible for the growth, development, functioning and reproduction of living organisms.[4] Liquid crystal behaviour is also dependent on temperature and solvent; thus, LCs are divided into two major groups termed thermotropic and lyotropic LCs, respectively. Thermotropic LCs composed of a hard aromatic core and flexible alkyl chains, which define a rod-shape geometry to the molecules forming the liquid crystal state, are termed calamitic LCs and represent a large class of liquid crystals.

Herein, the synthesis and thermal behaviour of HLCs formed by permanent connection of two hard cores into a single, longer mesogenic core are described. In this manner, two mesogenic units are combined to form new LC molecules. Cinnamic acid and five-membered heterocyclic isoxazoles or tetrazoles were selected to produce new HLCs. Hybrid, in this context means that the original core is itself a liquid crystal and its LC properties were changed by the introduction of a new organic moiety. The concept of HLCs comes from medicinal chemistry where two or more pharmacophores are grouped together by covalent bonds rendering multi-target pharmacological agents.[5–7]

The liquid crystal behaviour of *trans*-4-*n*-alkoxycinnamic acids, isoxazoles and tetrazoles are well-documented. In general, *trans*-4-*n*-alkoxycinnamic acids with short alkyl chains display either non-mesomorphic or nematic behaviour. As the length of the alkyl chain increases, the nematic mesophase range decreases, whereas smectic mesophase range increases. For longer alkyl chains, for example hexadecyl and octadecyl chains, smectic phases alone are usually found.[8–10] Alkyl and aryl cinnamates comprise another group of LC materials with interesting liquid crystal behaviour. Recently, Chakraborty et al. [11] reported the synthesis, and physical and chemical characterisation of new hockey stick compounds with a lateral methyl group. Interestingly, because this kind of molecule is partially bent-core-like and partially calamitic-core-like, nematic phases along polymorphic tilted smectic phases – the synclinic smectic C (SmC(s)) and the anticlinic SmC(a) phases were observed.[12]

Isoxazole and tetrazole rings are also present in liquid crystal products.[13,14] Additionally, some molecules with biological activity can be converted into liquid crystalline materials by the incorporation of isoxazole and pyrazole units, as described recently for a class of curcumin analogues, which can form columnar mesophases at room temperature.[15] Tetrazole-based LCs are typically 2-aryl-5-alkyl-substituted tetrazole rings or are tetrazole rings used as ligands in coordination chemistry to form polymer LCs.[16] Most isoxazole LCs are 3,5-

diarylisoxazoles[17] although a few examples contain a non-aromatic group at the 3- or 5-position of the isoxazole ring.[18,19] The chemistry of the isoxazole ring has also been recently modified [20] to include the possibility of formation of 1:2-cycloadducts.[21]

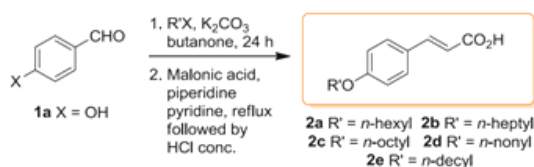
## 2. Discussion

### 2.1. Synthesis

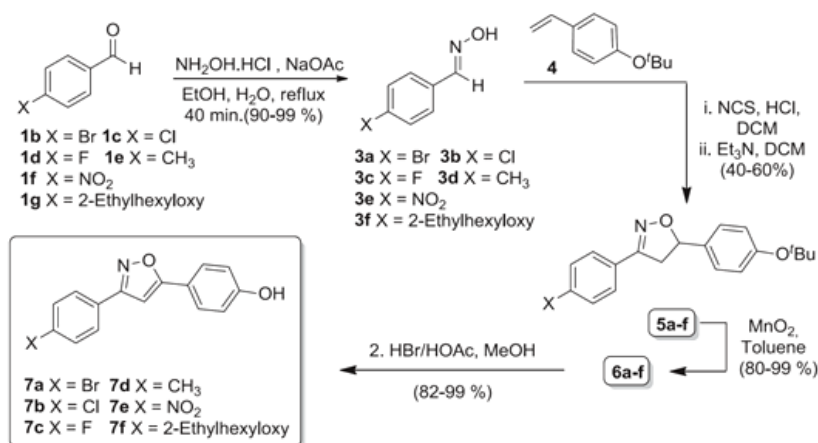
The synthetic approach in the present work is based on the Knoevenagel condensation of malonic acid and arylaldehydes and the [3+2] 1,3-dipolar cycloaddition methodology. The five-membered organic ring framework was built by (a) aryl nitrile oxide addition to an alkene to create isoxazolines[22,23] and (b) azide anion addition to cyanophenol[24] to produce tetrazoles. Isoxazolines were subsequently oxidised by MnO<sub>2</sub> to the corresponding isoxazole by established protocols. [17] Final HLC cinnamates were prepared by an esterification reaction and tolanes were prepared by a Sonogashira cross-coupling reaction.[25] The synthesis of isoxazolyl and tetrazolylcinnamate HLCs are outlined below. The chemicals cinnamic acid **2a–e**, isoxazolylphenol **6a–f** and tetrazolylphenol **8a–e** and bromophenyltetrazole **10a–d** are the key intermediates to reach the final hybrid liquid crystals studied in this article.

A series of tetrazolyltolanes were also synthesised and their LC behaviour is compared with the synthesised cinnamic esters. Tolanes are well-known LCs, which induce large longitudinal polarisability and a stable nematic mesophase.[26]

Cinnamic acids **2a–e** were prepared in two steps, starting from the 4-hydroxybenzaldehyde (**1a**) (Scheme 1). In the first step, alkylation was performed using different alkyl halides with K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> as a base and butanone as solvent, which afforded the alkylated benzaldehyde in an 80–90% yield. In the second step, a Knoevenagel condensation with Doebner modification comes was used.[27,28] A solution of malonic acid in pyridine and a few drops of piperidine as catalyst was added to a solution of the alkylated benzaldehyde, followed by addition of concentrated HCl. The solid



**Scheme 1.** Knoevenagel condensation-Doebner modification to prepare cinnamic acids **2a–e**.



**Scheme II.** Synthesis of isoxazolyphenols **7a-f**.

formed was filtered, washed with water and recrystallised from ethanol with a 51–59% yield.

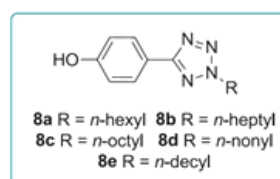
**Scheme II** outlines the linear synthesis of isoxazolyphenol **7a-f** in four steps. Benzaldehydes **1b-g** were chosen as starting materials to be transformed into oximes **3a-f** in high yields. Benzaldehyde **1f** was prepared by an alkylation reaction of **1a** with 2-ethylhexyl bromide. Oximes are precursors for the aryl nitrile oxide (ArCNO), a reactive intermediate for [3+2] cycloaddition. Solutions of oximes were exposed to an *N*-chlorosuccinimide (NCS) oxidant and the dipolarophile 4-*tert*-butoxystyrene (**4**), a masked phenol, to give the isoxazolines **5a-f** in moderate to good yields.

The one-pot reactions were carried out in a sequence of the following steps: (i) chlorination reaction of **3a-f** using *N*-chlorosuccinimide and hydrochloric acid,[29] in dichloromethane solution to yield the arylhydroximoyl chloride derivatives,[30] (ii) addition of the dipolarophile, and (iii) dehydrohalogenation reaction by addition of triethylamine for *in situ* generation of the reactive aryl nitrile oxide.

Following cycloadduct formation, the oxidation of isoxazolines to isoxazoles was performed in toluene solution using activated MnO<sub>2</sub>.<sup>[17]</sup> The protected-isoxazoles **6a-f** were obtained in high yields by simple filtration of toluene solution over celite. After accomplishing the transformation of isoxazolines into isoxazoles, the *t*-butyl group was removed from aryl *t*-butyl ether **6a-f** under acidic conditions using hydrobromic and acetic acids to give the isoxazolyphenols **7a-f** in quantitative yields.<sup>[31]</sup>

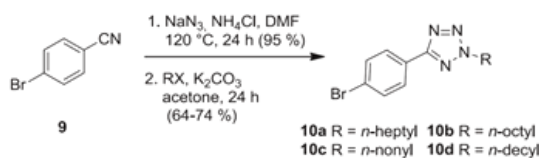
The synthesis of tetrazole rings was carried out by [3+2] 1,3-dipolar cycloaddition of azide anion to aryl nitrile.<sup>[32]</sup> The *N*-2 alkyltetrazolyphenol **8a-e** was described previously by our group.<sup>[24]</sup> The

regiochemistry in the alkylation step was confirmed unequivocally by single-crystal X-ray analysis and by analysis of <sup>13</sup>C NMR chemical shifts of the C5 carbon atom in the tetrazole ring and the methylene carbon atom vicinal to the nitrogen atom.



The preparation of tetrazoles **10a-d** is outlined in **Scheme III**. Reaction of aryl nitrile **9** with sodium azide formed the corresponding tetrazole, which was then subjected to the regioselective alkylation reaction in the same way describe for tetrazoles **8a-e**. Tetrazoles **10a-d** were obtained in a good yield. These intermediates introduce the possibility to prepare a series of tolanes and to compare thermal properties with the cinnamates esters described herein.

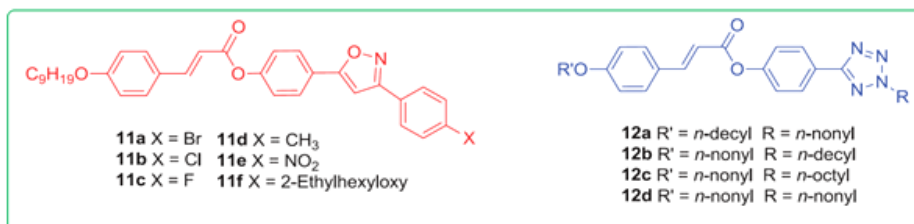
After accomplishing the synthesis of key intermediates **2a-e**, **7a-f**, **8a-e** we started the synthesis of tetrazoly and



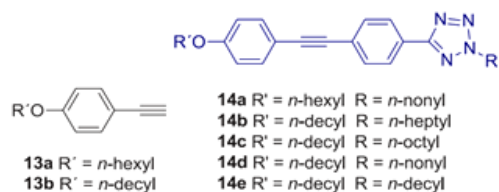
**Scheme III.** Preparation of tetrazoles **10a-d**.



isoxazolylcinnamic ester hybrid liquid crystals **11a–f** and **12a–d**, respectively. These two series of cinnamate esters were obtained by esterification reaction between the freshly prepared phenols **7a–f** and **8a–e** and acrylic acid **2a–e** using dicyclohexylcarbodiimide (DCC) as a coupling agent and *N,N*-dimethylamino pyridine (DMAP) as a catalyst in THF at room temperature. The main drawback in the last stage of the synthesis is the creation of urea as a by-product. After successive recrystallisation and purification by column chromatography the esters were obtained in yield of 11–45%.



The intermediate arylalkynes **13a–b** were obtained according to procedures described elsewhere.[33] The synthesis of the final tetrazolytolane homologues **14a–e** was achieved by Sonogashira coupling between **10a–d** and **13a–b** in 45–60% of yield.



## 2.2. Liquid crystals properties

Phase transition properties were acquired by Differential Scanning Calorimetry (DSC) and the mesophase textures were analysed by Polarised-light Optical Microscopy (POM). Data obtained from DSC and POM were found to yield similar results. DSC data was collected during the first heating cycle for series **11a–f** while for series **12a–d** and **14a–e** data were acquired during the second heating cycle. For the series of isoxazolylcinnamates, **11a–f**, predominance of smectogenic behaviour was observed. Nematic mesophase were present only for esters **11c** and **11d** with fluorine and methyl groups, respectively. For **11f**, which contained a branched alkyl tail (ethylhexyl, EH), a tilted mesophase, SmC, followed by orthogonal mesophase, SmA, was found. Tetrazolylcinnamic esters **12a–d** and

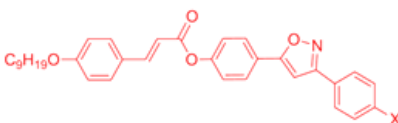
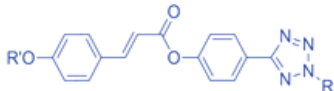
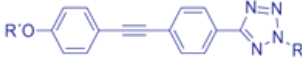
Tetrazolytolanes **14a–b** displayed nematic mesophases (Table 1, Figure 1).

For isoxazolylcinnamates **11a–e**, the clearing temperature (i.e. the transition from mesophase to an isotropic state) is very high >250°C and the decomposition of the samples was observed by heating/cooling cycles in the DSC and POM experiments (Figure 2). Except for branched **11f**, all cinnamates underwent thermal decomposition above 250°C. For **11f**, the less polar and flexible EH alkyl chain caused a decrease in the clearing temperature to 171°C. The

nature of five-membered heterocyclic molecules is also an important factor in the melting points and clearing points considered in this study. In general, isoxazolylcinnamates are higher than the tetrazolylcinnamate series due to increased polarity, polarisability and stiffness in isoxazoly compared to tetrazoly groups. The large mesophase range observed for all isoxazolylcinnamates is due to the precise combination of terminal groups and the 3,5-diarylisoxazole unit, which contributes positively to the stabilisation of the mesophase via  $\pi$ -stacking interactions[34] and strong dipolar interactions originating from isoxazole ring. Isoxazole rings have a strong and permanent dipole which lies parallel to the normal of layers of the mesophase and almost perpendicular to the long molecular axis.[35] Cinnamates are polar molecules with a strong dipole located at the carboxylate group and orientated transversally to the long molecular axis and almost parallel to the dipole of isoxazole ring.

For tetrazole derivatives **12a–d** and **14a–e** the liquid crystal behaviour is largely reduced when compared to isoxazole derivatives. For both series, the nematic mesophase was observed as enantiotropic for **12a–c** and monotropic for **12d** and **14a–e**. The substitution of the isoxazole ring by a tetrazole ring disfavours the liquid-crystalline phenomenon. For **14a–e**, the acetylenic moiety unit contributes more negatively to mesophase stabilisation compared to the cinnamoyl group. In both tetrazole series, an alkyl group connected to *N*-3 also contributes to destabilisation of the mesophase.[36]

**Table 1.** Thermal data of the hybrid liquid crystals (HLCs) **11a–f**, **12a–d** and **14a–e**. Transitions temperatures (°C) and enthalpy values (kJ mol<sup>−1</sup>).

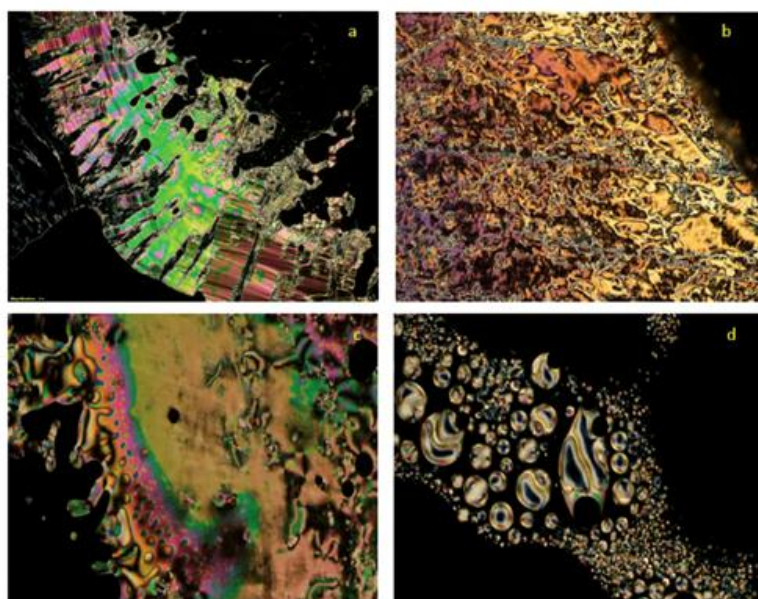
					
HLC <sup>1</sup>		X	Heating		
11a		Br	Cr 116 SmA 270 <sup>1</sup> I		
11b		Cl	Cr 119 Cr <sub>1</sub> 126 SmA 298 <sup>1</sup> I		
11c		F	Cr 114 Cr <sub>1</sub> 124 SmC 150 SmA 254 N 255 <sup>1</sup> I		
11d		CH <sub>3</sub>	Cr 106 Cr <sup>1</sup> 144 SmC 205 N 286 <sup>1</sup> I		
11e		NO <sub>2</sub>	Cr 94 SmA 290 <sup>1</sup> I		
11f		2-Ethylhexyloxy	Cr 132 SmC 148 SmA 171 I		
					
HLC	R'	R	Heating/Cooling	Enthalpy (kJ/mol)	Entropy ΔS <sub>eq</sub> /R
12a	C <sub>10</sub> H <sub>21</sub>	C <sub>9</sub> H <sub>19</sub>	Cr 80 Cr <sub>1</sub> 91 N 105 I/I 103 N 78 Cr	Cr <sub>1</sub> 4.60 Cr <sub>2</sub> 38.49 N 0.63 I	0.20
12b	C <sub>9</sub> H <sub>19</sub>	C <sub>10</sub> H <sub>21</sub>	Cr 88 N 106 I/I 101 N 79 Cr	Cr 52.30 N 1.09 I	0.34
12c	C <sub>9</sub> H <sub>19</sub>	C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	Cr 95 N 107 <sup>2</sup> I/I 100 N 86 Cr	Cr 51.88 N 0.29 I	0.09
12d	C <sub>9</sub> H <sub>19</sub>	C <sub>9</sub> H <sub>19</sub>	Cr 99 Cr <sub>1</sub> 102 <sup>3</sup> I/I 104 N 90 Cr	Cr 65.69 I	— <sup>3</sup>
					
HLC	R'	R	Heating	Enthalpy (kJ/mol)	
14a	C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	C <sub>9</sub> H <sub>19</sub>	Cr <sub>1</sub> 91 Cr <sub>2</sub> 98 I	Cr 51.46 <sup>4,5</sup> I	
14b	C <sub>10</sub> H <sub>21</sub>	C <sub>7</sub> H <sub>15</sub>	Cr 95 <sup>5</sup> I	Cr 66.11 I	
14c	C <sub>10</sub> H <sub>21</sub>	C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	Cr 103 I	Cr 42.26 I	
14d	C <sub>10</sub> H <sub>21</sub>	C <sub>9</sub> H <sub>19</sub>	Cr 106 I	Cr 48.12 I	
14e	C <sub>10</sub> H <sub>21</sub>	C <sub>10</sub> H <sub>21</sub>	Cr <sub>1</sub> 88 Cr <sub>2</sub> 102 I	Cr <sub>1</sub> 21.76 Cr <sub>2</sub> 45.61 I	

<sup>1</sup>Thermal decomposition temperature during the first heating scan. Clearing temperature was collected by DSC, except for **11a** and **11f**. <sup>2</sup>DSC peak are visible in the first heating scan. <sup>3</sup>N mesophase was observed by POM. No peak of transition N mesophase was observed in DSC traces. <sup>4</sup>Obtained from sum of Cr<sub>1</sub> plus Cr<sub>2</sub>. <sup>5</sup>Upon cooling N mesophase was observed at 92°C.  $R = 8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

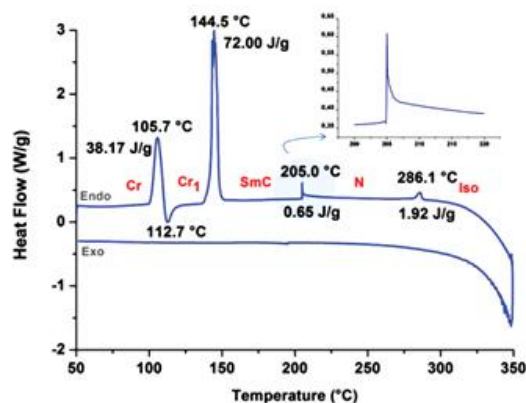
The mesomorphic behaviour found in this work is dependent on some structural and electronic parameters such as linearity, planarity and polarity related to the unit core responsible for packing in the solid and liquid-crystal state. For instance, the 3,5-diarylisoazole contributes enormously to the stabilisation of the mesophase due to its high polarisability, flatness and directionality. The proportion between length and breadth of the isoxazolylcinnamates favours the appearance of an enantiotropic mesophase. By changing the isoxazole to a tetrazole ring and suppressing one aryl group by an alkyl group on the heterocyclic ring reduces the length-to-breadth ratio of the mesogenic core. Alkyl groups connected to the tetrazole ring are less ordered due to their non-polar nature and, in this way, contribute to reduced stability of the mesophase. Comparison between compounds of series **11** and **12** with series **14** revealed that suppression of a highly polar cinnamoyl group by a less polar

diarylacetylenic group, tolane, doesn't favour mesomorphic behaviour by reduction of polarity and molecular length. Unfortunately, compounds belonging to series **11a–f** are unstable after the first heating cycle and compounds of series **14a–d** are not enantiotropic liquid crystals to be compared with compounds of series **12**. Despite this, compounds of series **12a–d** display stable nematic mesophase and transitional properties, such as enthalpy and entropy, may be determined.

In this regard, the low enthalpy and entropy values for **12a–d** provide further evidence of nematic mesophase with low orientational order. As pointed out by Imrie et al. [37–39], low entropy values may be associated with conformational parameters and orientational order of the molecules in the mesophase. Another possibility is that molecules such as **12a–d** are roughly bent-shaped and this shape may contribute to the reduction in the orientational order with the enhancement of biaxiality.[40]



**Figure 1.** (colour online) Polarising optical photomicrographs of cinnamate esters in (a) Smectic A mesophase, focal-conic fan and homeotropic texture of **11e** upon cooling at 200°C. (b) Smectic C mesophase, schlieren texture upon cooling of **11f** at 145°C. (c) Nematic mesophase, schlieren texture upon cooling at 101°C of **14b**. (d) Droplets texture of mesophase texture of tolane **14b** upon cooling at 92°C.



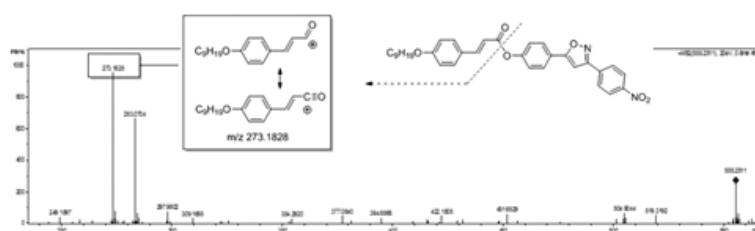
**Figure 2.** (colour online) DSC curve for the LC compound **11d** upon first heating and cooling cycle at a rate of 10°C min<sup>-1</sup>.

A differential scanning calorimetric (DSC) thermogram obtained for compound **11d** is shown in **Figure 3** and four transitions upon heating can be clearly seen. Data were collected at 10°C min<sup>-1</sup> and at 106°C, compound **11c** displays a transition of the crystal phase (Cr) to crystal phase 1 (Cr<sub>1</sub>). A second transition of **11c** at 144°C is related to the melting of the sample when **11c** melts to the SmA mesophase. At 205°C, the

sample enters to nematic mesophase and, finally, at 286°C, the sample reaches the clearing temperature and it enters into the isotropic phase. Upon cooling, the DSC trace does not display the peaks related to the transition temperature mesophase due to the thermal decomposition of sample. Upon reheating, it is apparent that all of the thermal information was lost due to the decomposition of the sample when heated above the clearing temperature.

To better understand the thermal decomposition observed for the compounds **11a–f**, high-resolution mass spectrometry (HR-MS) was performed to establish the molecular fragmentation pathway of these cinnamic esters to determine how the fragmentation pattern could be correlated with the thermal behaviour observed in this study. In accordance with the set of information provided by HR-MS (exact  $m/z$ , isotopic ratio, fragmentation pathway (MS/MS)), it is possible to confirm the chemical structures in a sample. Here, beyond the exact mass coherence, some fragments were common throughout the series such as  $m/z$  504 [M-C<sub>3</sub>H<sub>3</sub>]<sup>+</sup>; 394 [M-X-C<sub>5</sub>H<sub>12</sub>]<sup>+</sup>; and 273 [M-X-C<sub>15</sub>H<sub>21</sub>O<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, which confirm the similarity between the chemical structures. Most important is the fragment of  $m/z$  273.1828 which is common for all cinnamic esters **11a–f**. Ester **11e** ( $m/z$  555.2511) was taken as representative to exemplify the





**Figure 3.** High-resolution mass spectrometry (HRMS) of **11e**. Fragment of  $m/z$  273.1828 is highlighted, which is common for all cinnamate esters **11a–f**.

molecular fragmentation observed (Figure 3). The common and intense ionic fragment is produced by fragmentation of the ester **11e** into acyl cation and the respective phenol.

In summary, two series of hybrid liquid crystals (HLCs) – isoxazolyl and tetrazolylcinnamates – as well as a series of tetrazolyltolanes were synthesised. The mesomorphic behaviour was dependent on the nature of the five-membered ring. 4-alkoxycinnamic acids are well-known enantiotropic liquid crystals displaying nematic and smectic C mesophases. The incorporation of isoxazole or tetrazole ring alters the nature of the liquid crystals and the range of the mesophase. For cinnamate HLCs containing the 3,5-diarylisoazole ring, large mesophase ranges were observed with the predominance of a tilted SmC mesophase and orthogonal SmA mesophase. The size and polarity of the terminal group on the isoxazole ring induced smectic mesophases for –Cl, –Br, –NO<sub>2</sub> and –EH (ethylhexyl) groups. A nematic mesophase was observed for –CH<sub>3</sub> and –F groups. Cinnamate HLCs containing 5-aryl-2-alkyltetrazole rings display only a nematic mesophase; monotropic behaviour accompanied some of them. Tetrazolyltolanes containing an ethynyl group instead of cinnamate group displayed only a monotropic nematic mesophase. The HLCs containing tetrazole rings are less anisotropic than the 4-*n*-alkoxycinnamic acids as evidenced by suppression of the tilted mesophase and observation of only a nematic phase with narrow mesophase range.

### 3. Experimental section

#### 3.1. Instruments and techniques

4-Hydroxybenzaldehyde, 4-bromobenzaldehyde, 4-chlorobenzaldehyde, 4-fluorobenzaldehyde, 4-methylbenzaldehyde, 4-nitrobenzaldehyde, 4-*tert*-butoxystyrene, *N*-chlorosuccinimide (NCS), copper(I) iodide (CuI), triphenylphosphine (PPh<sub>3</sub>), 1-bromoalkanes hydroxylamine hydrochloride, acrylic acid,

*N*-chlorosuccinimide (NCS), KOH, sodium acetate, ethanol, chloroform, acetonitrile and toluene were used without further purification from Sigma-Aldrich, St. Louis, MO, USA. All other commercial solvents and reagents were used without further purification. Bis-(triphenylphosphine)palladium (II) chloride [PdCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] was prepared following the procedure reported in reference.[41]

The melting points and mesophase transition temperatures and textures of the samples were measured on a Mettler Toledo FP82HT Hot Stage FP90 Central Processor and DSC 2910 TA Instruments. Nuclear magnetic resonance spectra were obtained on a Varian 300 MHz instrument. Chemical shifts are given in parts per million ( $\delta$ ) and are referenced to tetramethylsilane (TMS). Infrared spectra were recorded on a Perkin-Elmer Spectrum One FTIR Spectrometer Instruments using NaCl plates for solids and as thin film supported between NaCl plates for liquids and are reported in wavenumber (cm<sup>-1</sup>). CHN analyses were performed on a Perkin-Elmer 2400 CHN Elemental Analyzer. For HRMS, the compounds were dissolved in a solution of 50% (v/v) chromatographic grade acetonitrile (Tedia, Fairfield, OH, USA), 50% (v/v) deionised water and 0.1% formic acid. The solutions were infused individually directly into the ESI source by means of a syringe pump (Harvard Apparatus) at a flow rate of 150  $\mu$ L min<sup>-1</sup>. ESI(+)-MS and tandem ESI (+)-MS/MS were acquired using a hybrid high-resolution and high-accuracy (5  $\mu$ L/L) microTOF(Q-TOF) mass spectrometer (Bruker Scientific) under the following conditions: capillary and cone voltages were set to + 3500 V and + 40 V, respectively, with a desolvation temperature of 100°C. For ESI(+)-MS/MS, the energy for the collision induced dissociations (CID) was optimised for each component. For data acquisition and processing in QTOF-control data analysis software (Bruker Scientific) was used. The data were collected in the  $m/z$  range of 70–800 at the speed of two scans per second, providing a resolution of 50,000 (FWHM) at  $m/z$  200.

### 3.2. Synthesis

Cinnamic acids **2a–e** were synthesised from the condensation reaction of 4-alkoxybenzaldehyde and malonic acid following the procedure describe in literature. [27,28] Isoxazoles **7a–f** and tetrazoles **8a–d** were synthesised according to previous work published elsewhere. [24,42]

*Method for the synthesis of 5-(4-bromophenyl)-2-alkyl-2 H-tetrazole.* To a 16.5 mmol (3.0 g) solution of 4-bromobenzonitrile in 28 ml *N,N*-dimethylformamide (DMF) (**9**) was added 66.0 mmol sodium azide (3.6 g) and 66.0 mmol ammonium chloride (3.5 g) and the mixture was stirred and temperature maintained at 120°C for 24 hours after which the mixture was cooled to room temperature and poured into 50 mL of ice cold water. The mixture was acidified to pH = 2 with concentrated HCl. The precipitate formed was filtered off and the product was crystallised from ethanol giving white crystalline solid. Data: Yield: 95%; white solid;  $R_f$  = 0.30 (*n*-hexane:ethyl acetate; 7:3); IR (neat,  $\nu_{\max}$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3420, 2762, 1614, 1430, 733.  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) 8.11 (2 H, d,  $J$  = 6.6 Hz), 7.07 (2 H, d,  $J$  = 6.9 Hz).  $^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) 164.2, 132.1, 128.3, 126.5, 124.6.

*Method for the synthesis of 5-(4-bromophenyl)-2-alkyl-2 H-tetrazole (10a–d).* A mixture of 4.5 mmol 5-(4-bromophenyl)-2-decyl-2 H-tetrazole, 4.5 mmol alkyl halide and 4.5 mmol anhydrous  $\text{K}_2\text{CO}_3$  in 30 mL acetone was heated under reflux conditions for 48 h. The reaction mixture was cooled to room temperature and filtered. The solvent was removed at low pressure and the product was crystallised from ethanol.

Data for **5-(4-Bromophenyl)-2-heptyl-2 H-tetrazole (10a)**. Yield: 74%; white solid;  $R_f$  = 0.80 (*n*-hexane:ethyl acetate; 7:3); IR (neat,  $\nu_{\max}$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2924, 2839, 1592, 747.  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) 8.02 (2 H, d,  $J$  = 6.6 Hz), 7.62 (2 H, d,  $J$  = 6.3 Hz), 4.54 (2 H, t,  $J$  = 5.4 Hz), 2.06 (2 H, quint,  $J$  = 5.4 Hz), 1.37–1.20 (10 H, m), 0.87 (3 H, t,  $J$  = 5.2 Hz).  $^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) 164.3, 132.4, 128.1, 126.5, 124.2, 53.5, 31.3, 29.3–22.6, 14.1.

Data for **5-(4-Bromophenyl)-2-octyl-2 H-tetrazole (10b)**. Yield: 64%; white solid;  $R_f$  = 0.60 (*n*-hexane:ethyl acetate; 7:3); IR (neat,  $\nu_{\max}$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2927, 2841, 1595, 748.  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) 8.02 (2 H, d,  $J$  = 6.6 Hz), 7.62 (2 H, d,  $J$  = 6.3 Hz), 4.64 (2 H, t,  $J$  = 5.4 Hz), 2.05 (2 H, quint,  $J$  = 5.4 Hz), 1.35–1.26 (10 H, m), 0.87 (3 H, t,  $J$  = 5.2 Hz).  $^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) 164.2, 132.1, 128.3, 126.5, 124.5, 53.3, 31.8, 29.3–22.6, 14.1.

Data for **5-(4-Bromophenyl)-2-nonyl-2 H-tetrazole (10c)**. Yield: 70%; white solid;  $R_f$  = 0.63 (*n*-hexane:ethyl

acetate; 7:3); IR (neat,  $\nu_{\max}$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2927, 2841, 1595, 748.  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) 8.02 (2 H, d,  $J$  = 6.6 Hz), 7.62 (2 H, d,  $J$  = 6.3 Hz), 4.64 (2 H, t,  $J$  = 5.4 Hz), 2.05 (2 H, quint,  $J$  = 5.4 Hz), 1.35–1.26 (12 H, m), 0.87 (3 H, t,  $J$  = 5.2 Hz).  $^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) 164.2, 132.1, 128.3, 126.5, 124.5, 53.3, 31.8, 29.3–22.6, 14.1.

Data for **5-(4-Bromophenyl)-2-decyl-2 H-tetrazole (10d)**. Yield: 68%; white solid;  $R_f$  = 0.61 (*n*-hexane:ethyl acetate; 7:3); IR (neat,  $\nu_{\max}$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2911, 2841, 1603, 1446, 756.  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) 8.11 (2 H, d,  $J$  = 6.6 Hz), 7.07 (2 H, d,  $J$  = 6.9 Hz), 4.62 (2 H, t,  $J$  = 5.4 Hz), 2.05 (2 H, quint,  $J$  = 5.2 Hz), 1.63–1.25 (14 H, m), 0.87 (3 H, t,  $J$  = 5.2 Hz).  $^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) 164.2, 132.1, 128.3, 126.5, 124.6, 53.3, 31.9, 29.5, 29.4, 29.3, 29.2, 28.9, 26.4, 22.7, 14.1.

*General method for the synthesis of 4-[3-(4-bromophenyl)isoxazol-5-yl]phenyl 3-(4-nonyloxy)cinamate (11a–f).* To a solution of isoxazolyphenol (**7a–f**) (1.20 mmol) in 40 mL of dry THF was added nonyloxycinnamic acid (**2d**) (1.10 mmol), dicyclohexylcarbodiimide (1.20 mmol, 0.26 g) and *N,N*-dimethylaminopyridine (0.12 mmol). The reaction mixture was stirred at room temperature for 48 hours. The urea formed was filtered and the solvent was evaporated under vacuum. The solid product was purified by crystallisation in ethanol.

Data for **11a**. White solid; yield: 11%.  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) 7.79 (m, 3 H), 7.68 (m, 2 H), 7.55 (m, 2 H), 7.47 (m, 2 H), 7.25 (m, 2 H), 6.86 (m, 2 H), 6.72 (s, 1 H), 6.43 (d, 1 H,  $J$  = 15.9 Hz), 3.94 (t, 2 H,  $J$  = 6.6 Hz), 1.72 (m, 2 H), 1.44–1.16 (m, 12 H), 0.82 (m, 3 H).  $^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) 169.03, 164.39, 161.10, 160.53, 151.43, 146.03, 131.15, 129.13, 127.30, 126.96, 126.10, 125.44, 123.71, 123.34, 121.48, 113.93, 112.80, 96.22, 67.21, 30.85, 28.50, 28.35, 28.23, 28.11, 24.97, 21.65, 13.10.

Data for **11b**. White solid; yield: 13%.  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) 7.85 (m, 5 H), 7.54 (m, 2 H), 7.47 (m, 2 H), 7.32 (m, 2 H), 6.93 (m, 2 H), 6.79 (s, 1 H), 6.50 (d, 1 H,  $J$  = 15.9 Hz), 4.01 (t, 2 H,  $J$  = 6.6 Hz), 1.81 (m, 2 H), 1.52–1.21 (m, 12 H), 0.89 (m, 3 H).  $^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) 170.04, 165.43, 162.07, 161.57, 152.47, 147.07, 130.17, 129.24, 128.10, 127.55, 127.14, 127.10, 126.48, 124.77, 122.52, 114.97, 113.85, 97.29, 68.25, 31.89, 29.54, 29.39, 29.28, 29.15, 26.01, 22.69, 14.14. Elem. anal. calc. for  $\text{C}_{33}\text{H}_{34}\text{ClNO}_4$ , 544.08 g/mol: C 72.85, H 6.30, N 2.57 found: C 72.12, H 6.21, N 2.66.

Data for **11c**. White solid; yield: 15%.  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) 7.85 (m, 5 H), 7.54 (m, 2 H), 7.32 (m, 2 H), 7.17 (m, 2 H), 6.93 (m, 2 H), 6.77 (s, 1 H), 6.49 (d, 1 H,  $J$  = 15.9 Hz), 4.00 (t, 2 H,



$J = 6.6$  Hz), 1.80 (m, 2 H), 1.52–1.19 (m, 12 H), 0.88 (m, 3 H).  $^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$ (ppm) 169.89, 165.31, 162.10, 161.55, 152.41, 147.03, 130.15, 128.80, 128.68, 127.10, 126.47, 124.81, 122.48, 116.19, 115.90, 114.96, 113.85, 97.29, 68.23, 31.87, 29.52, 29.37, 29.26, 29.14, 26.00, 22.68, 14.12. Elem. anal. calc. for  $\text{C}_{33}\text{H}_{34}\text{FNO}_4$ , 527.63 g/mol: C 75.12, H 6.50, N 2.65 found: C 75.23, H 6.80, N 2.74.

Data for **11d**. White solid; yield: 11%.  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$ (ppm) 7.86 (m, 3 H), 7.76 (m, 2 H), 7.54 (m, 2 H), 7.29 (m, 4 H), 6.93 (m, 2 H), 6.79 (s, 1 H), 6.49 (d, 1 H,  $J = 15.9$  Hz), 4.00 (t, 2 H,  $J = 6.6$  Hz), 2.41 (s, 3 H), 1.80 (m, 2 H), 1.52–1.19 (m, 12 H), 0.89 (m, 3 H).  $^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$ (ppm) 169.51, 165.42, 162.96, 161.53, 152.28, 146.97, 140.18, 130.14, 129.62, 127.07, 126.69, 126.49, 126.18, 125.02, 122.41, 114.95, 113.89, 97.40, 68.22, 31.87, 29.52, 29.37, 29.26, 29.14, 26.00, 22.68, 21.45, 14.12. Elem. anal. calc. for  $\text{C}_{34}\text{H}_{37}\text{NO}_4$ , 523.66 g/mol: C 77.98, H 7.12, N 2.67 found: C 77.81, H 7.12, N 2.78.

Data for **11e**. White solid; yield: 12%.  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$ (ppm) 8.35 (m, 2 H), 8.05 (m, 2 H), 7.87 (m, 3 H), 7.54 (m, 2 H), 7.33 (m, 2 H), 6.93 (m, 2 H), 6.88 (s, 1 H), 6.49 (d, 1 H,  $J = 15.9$  Hz), 4.00 (t, 2 H,  $J = 6.6$  Hz), 1.80 (m, 2 H), 1.53–1.21 (m, 12 H), 0.88 (m, 3 H).  $^{13}\text{C}$  NMR (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$ (ppm) 170.76, 165.36, 161.63, 161.21, 152.73, 148.71, 147.15, 135.15, 130.18, 127.68, 127.18, 126.45, 124.37, 124.23, 122.61, 115.00, 113.76, 97.44, 68.26, 31.88, 29.53, 29.38, 29.26, 29.15, 26.00, 22.68, 14.12. Elem. anal. calc. for  $\text{C}_{33}\text{H}_{34}\text{N}_2\text{O}_6$ , 554.63 g/mol: C 71.46, H 6.18, N 5.05 found: C 70.82, H 6.35, N 5.05.

Data for **11f**. White solid; yield: 42%.  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$ (ppm) 7.83 (m, 5 H), 7.53 (m, 2 H), 7.30 (m, 2 H), 6.97 (m, 4 H), 6.76 (s, 1 H), 6.49 (d, 1 H,  $J = 15.9$  Hz), 3.99 (t, 2 H,  $J = 6.6$  Hz), 3.90 (d, 2 H,  $J = 5.8$  Hz), 1.78 (m, 3 H), 1.58–1.19 (m, 20 H), 0.92 (m, 9 H).  $^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$ (ppm) 169.36, 165.42, 162.68, 161.51, 160.87, 152.23, 146.95, 130.13, 128.12, 127.05, 126.48, 125.06, 122.39, 121.18, 114.93, 114.85, 113.89, 97.24, 70.58, 68.21, 39.32, 31.87, 30.49, 29.52, 29.37, 29.26, 29.13, 29.07, 25.99, 23.82, 23.05, 22.68, 14.13, 14.11, 11.12. Elem. anal. calc. for  $\text{C}_{41}\text{H}_{51}\text{NO}_5$ , 637.85 g/mol: C 77.20, H 8.06, N 2.20 found: C 76.62, H 8.09, N 2.29.

**General method for the synthesis of 4-(2-alkyl-2 H-tetrazol-5-yl)phenyl 4-alkyloxycinnamate (12a–d).** To a solution of 4-(2-alkyl-2 H-tetrazol-5-yl)phenol (1.22 mmol) in 20 mL of dry THF was added (*E*)-3-(4-alkoxy)phenyl)acrylic acid (0.35 g, 1.22 mmol), dicyclohexylcarbodiimide (0.28 g, 1.3 mmol) and *N,N*-dimethylaminopyridine (0.013 g, 0.122 mmol). The reaction mixture was stirred at room temperature for

48 hours. The urea formed was filtered and the solvent was evaporated under vacuum. The product was purified by column chromatography (*n*-hexane: ethyl acetate 95:5).

Data for **4-(2-nonyl-2 H-tetrazol-5-yl)phenyl 4-decyloxycinnamate (12a)**. Yield: 16%; white solid;  $R_f = 0.63$  (*n*-hexane:ethyl acetate; 7:3); IR (neat,  $\nu_{\text{max}}$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2927, 2856, 1736, 1595, 1219, 1140.  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$ (ppm) 8.20 (2 H, d,  $J = 6.6$  Hz), 7.85 (1 H, d,  $J = 11.7$  Hz), 7.54 (2 H, d,  $J = 6.3$  Hz), 7.31 (2 H, d,  $J = 6.6$  Hz), 6.93 (2 H, d,  $J = 6.6$  Hz), 6.50 (1 H, d,  $J = 12.0$  Hz), 4.64 (2 H, t,  $J = 5.2$ ), 4.00 (2 H, t,  $J = 4.8$  Hz), 2.05 (2 H, quint,  $J = 5.1$  Hz), 1.80 (2 H, quint,  $J = 5.1$  Hz), 1.48–1.25 (26 H, m), 0.97–0.87 (6 H, m).  $^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$ (ppm) 165.5, 164.4, 161.5, 152.4, 146.8, 130.1, 128.0, 126.6, 125.1, 122.3, 114.9, 114.1, 68.2, 53.3, 31.8, 29.7–22.7, 14.1. Elem. anal. calc. for  $\text{C}_{35}\text{H}_{50}\text{N}_4\text{O}_3$ : C, 73.13; H, 8.77; N, 9.75; found: C, 73.43; H, 8.87; N, 9.90.

Data for **4-(2-decyl-2 H-tetrazol-5-yl)phenyl 4-nonyloxycinnamate (12b)**. Yield: 30%; white solid;  $R_f = 0.71$  (*n*-hexane:ethyl acetate; 7:3); IR (neat,  $\nu_{\text{max}}$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2921, 2840, 1736, 1598, 1212, 1139.  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$ (ppm) 8.20 (2 H, d,  $J = 6.6$  Hz), 7.85 (1 H, d,  $J = 12.0$  Hz), 7.54 (2 H, d,  $J = 6.6$  Hz), 7.31 (2 H, d,  $J = 6.6$  Hz), 6.93 (2 H, d,  $J = 6.6$  Hz), 6.50 (1 H, d,  $J = 12.0$  Hz), 4.64 (2 H, t,  $J = 5.2$  Hz), 4.00 (2 H, t,  $J = 4.9$  Hz), 2.05 (2 H, quint,  $J = 5.4$  Hz), 1.80 (2 H, quint,  $J = 5.1$  Hz), 1.46–1.26 (26 H, m), 0.90–0.86 (6 H, m).  $^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$ (ppm) 165.4, 164.4, 161.5, 152.4, 146.8, 130.1, 128.0, 126.6, 125.0, 122.2, 114.9, 114.1, 68.2, 53.2, 31.8, 29.5–22.6, 14.1, 14.0. Elem. anal. calc. for  $\text{C}_{35}\text{H}_{50}\text{N}_4\text{O}_3$ : C, 73.13; H, 8.77; N, 9.75; found: C, 73.35; H, 8.67; N, 9.69.

Data for **4-(2-octyl-2 H-tetrazol-5-yl)phenyl 4-nonyloxycinnamate (12c)**. Yield: 35%; white solid;  $R_f = 0.74$  (*n*-hexane:ethyl acetate; 7:3); IR (neat,  $\nu_{\text{max}}$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2929, 2837, 1719, 1602, 1224, 1149.  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$ (ppm) 8.20 (2 H, d,  $J = 6.6$  Hz), 7.85 (1 H, d,  $J = 12.0$  Hz), 7.54 (2 H, d,  $J = 6.6$  Hz), 7.31 (2 H, d,  $J = 6.6$  Hz), 6.93 (2 H, d,  $J = 6.6$  Hz), 6.50 (1 H, d,  $J = 12.0$  Hz), 4.64 (2 H, t,  $J = 5.2$  Hz), 4.00 (2 H, t,  $J = 4.9$  Hz), 2.05 (2 H, quint,  $J = 5.1$  Hz), 1.80 (2 H, quint,  $J = 5.1$  Hz), 1.48–1.25 (22 H, m), 0.90–0.85 (6 H, m).  $^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$ (ppm) 165.4, 164.4, 161.5, 152.4, 146.8, 130.1, 128.0, 126.6, 125.0, 122.2, 114.9, 114.1, 68.2, 53.2, 31.9, 31.8, 29.5–22.6, 14.1, 14.0. Elem. anal. calc. for  $\text{C}_{33}\text{H}_{46}\text{N}_4\text{O}_3$ : C, 72.49; H, 8.48; N, 10.25; found: C, 73.10; H, 8.75; N, 10.19.

Data for **4-(2-nonyl-2 H-tetrazol-5-yl)phenyl 4-nonyloxycinnamate (12d)**. Yield: 31%; white solid;  $R_f = 0.71$  (*n*-hexane:ethylacetate; 7:3); IR (neat,  $\nu_{\text{max}}$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2921, 2840, 1728, 1598, 1212, 1131.  $^1\text{H}$  NMR

(300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) 8.20 (2 H, d,  $J = 6.9$  Hz), 7.84 (1 H, d,  $J = 12.0$  Hz), 7.54 (2 H, d,  $J = 6.6$  Hz), 7.31 (2 H, d,  $J = 6.6$  Hz), 6.93 (2 H, d,  $J = 6.6$  Hz), 6.51 (1 H, d,  $J = 11.7$  Hz), 4.64 (2 H, t,  $J = 5.4$  Hz), 4.00 (2 H, t,  $J = 4.9$  Hz), 2.06 (2 H, quint,  $J = 5.2$  Hz), 1.80 (2 H, quint,  $J = 5.1$  Hz), 1.36–1.27 (24 H, m), 0.89–0.87 (6 H, m).  $^{13}\text{C}$  NMR (75.0,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) 165.5, 164.4, 161.5, 152.5, 146.8, 130.1, 128.0, 126.6, 125.1, 122.3, 114.9, 114.1, 68.3, 53.3, 31.9, 31.8, 29.6–22.6, 14.1, 14.0. Elem. anal. calc. for  $\text{C}_{34}\text{H}_{48}\text{N}_4\text{O}_3$ : C, 72.82; H, 8.63; N, 9.99; found: C, 73.05; H, 8.48; N, 9.79.

**General method for the synthesis of 2-alkyl-5-[(4-alkyloxyphenyl)ethynyl]phenyl-2 H-tetrazole (14a–e).** Sonogashira's coupling: A Schlenk flask equipped with septum stoppers was charged with bromotetrazole **10a–d** (0.8 mmol), the corresponding alkynes **13a–b** (1.2 mmol) and  $\text{Et}_3\text{N}$  (20 mL) under argon atmosphere. The suspension was stirred for 20 min and then  $\text{CuI}$  ( $1.2 \times 10^{-5}$  mol),  $\text{PPh}_3$  ( $4.0 \times 10^{-5}$  mol) and  $[\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$  ( $0.8 \times 10^{-5}$  mol) were added. The mixture was heated under reflux conditions for 48 h. After completion of the reaction the mixture was filtered through celite to remove the palladium. The solvent was evaporated under vacuum. The crude reaction mixture was dissolved in dichloromethane, washed with ammonium chloride (2x) and brine (2x). The organic layer was dried using anhydrous sodium sulphate. The solvent was evaporated at under vacuum and the product was purified through column chromatography (*n*-hexane:ethyl acetate 95:5).

**Data for 2-nonyl-5-[(4-hexyloxyphenyl)ethynyl]phenyl-2 H-tetrazole (14a).** Yield: 47%; white solid;  $R_f = 0.80$  (*n*-hexane:ethyl acetate; 7:3); IR (neat,  $\nu_{\text{max}}$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2911, 2856, 2355, 2136, 1603, 1242, 842.  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) 8.12 (2 H, d,  $J = 6.3$  Hz), 7.62 (2 H, d,  $J = 6.3$  Hz), 7.47 (2 H, d,  $J = 6.6$  Hz), 6.88 (2 H, d,  $J = 6.6$  Hz), 4.64 (2 H, t,  $J = 5.4$  Hz), 3.97 (2 H, t,  $J = 4.9$  Hz), 2.05 (2 H, quint,  $J = 5.4$  Hz), 1.79 (2 H, quint,  $J = 5.1$  Hz), 1.36–1.25 (20 H, m), 0.93–0.86 (6 H, m).  $^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) 164.5, 159.4, 133.9, 133.1, 131.8, 126.7, 126.6, 125.5, 114.6, 91.3, 87.6, 68.1, 53.3, 31.8, 31.6, 29.4–22.6, 14.1, 14.0. Elem. anal. calc. for  $\text{C}_{30}\text{H}_{40}\text{N}_4\text{O}$ : C, 76.23; H, 8.53; N, 11.85; found: C, 76.79; H, 8.53; N, 11.85.

**Data for 2-heptyl-5-[(4-decyloxyphenyl)ethynyl]phenyl-2 H-tetrazole (14b).** Yield: 48%; white solid;  $R_f = 0.77$  (*n*-hexane:ethyl acetate; 7:3); IR (neat,  $\nu_{\text{max}}$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2928, 2856, 1603, 1234, 835.  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) 8.12 (2 H, d,  $J = 6.6$  Hz), 7.61 (2 H, d,  $J = 6.3$  Hz), 7.47 (2 H, d,  $J = 6.6$  Hz), 6.87 (2 H, d,  $J = 6.6$  Hz), 4.63 (2 H, t,  $J = 5.4$  Hz), 3.96 (2 H, t,  $J = 4.9$  Hz), 2.05 (2 H, quint,  $J = 5.1$  Hz), 1.78 (2 H,

quint,  $J = 5.1$  Hz), 1.36–1.27 (22 H, m), 0.90–0.86 (6 H, m).  $^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) 164.5, 159.4, 134.0, 133.1, 131.8, 126.8, 126.7, 125.6, 114.6, 91.4, 87.7, 68.1, 53.3, 31.9, 31.5, 29.6–22.5, 14.2, 14.0. Elem. anal. calc. for  $\text{C}_{32}\text{H}_{44}\text{N}_4\text{O}$ : C, 76.76; H, 8.86; N, 11.19; found: C, 76.42; H, 9.05; N, 11.01.

**Data for 2-octyl-5-[(4-decyloxyphenyl)ethynyl]phenyl-2 H-tetrazole (14c).** Yield: 56%; white solid;  $R_f = 0.76$  (*n*-hexane:ethyl acetate; 7:3); IR (neat,  $\nu_{\text{max}}$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2922, 2843, 1604, 1229, 832.  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) 8.12 (2 H, d,  $J = 6.3$  Hz), 7.62 (2 H, d,  $J = 6.3$  Hz), 7.47 (2 H, d,  $J = 6.6$  Hz), 6.87 (2 H, d,  $J = 6.3$  Hz), 4.64 (2 H, t,  $J = 5.4$  Hz), 3.97 (2 H, t,  $J = 4.9$  Hz), 2.05 (2 H, quint,  $J = 5.4$  Hz), 1.78 (2 H, quint,  $J = 5.2$  Hz), 1.45–1.27 (24 H, m), 0.90–0.85 (6 H, m).  $^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) 164.5, 159.4, 133.8, 133.1, 131.8, 126.7, 126.6, 125.6, 114.7, 91.4, 87.6, 68.1, 53.2, 31.8, 31.7, 29.6–22.6, 14.1, 14.0. Elem. anal. calc. for  $\text{C}_{33}\text{H}_{46}\text{N}_4\text{O}$ : C, 77.00; H, 9.01; N, 10.88; found: C, 77.05; H, 8.93; N, 10.48.

**Data for 2-nonyl-5-[(4-decyloxyphenyl)ethynyl]phenyl-2 H-tetrazole (14d).** Yield: 53%; white solid;  $R_f = 0.75$  (*n*-hexane:ethyl acetate; 7:3); IR (neat,  $\nu_{\text{max}}$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2925, 2844, 1607, 1238, 836.  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) 8.12 (2 H, d,  $J = 6.3$  Hz), 7.62 (2 H, d,  $J = 6.3$  Hz), 7.47 (2 H, d,  $J = 6.9$  Hz), 6.87 (2 H, d,  $J = 6.6$  Hz), 4.64 (2 H, t,  $J = 5.4$  Hz), 3.97 (2 H, t,  $J = 4.9$  Hz), 2.05 (2 H, quint,  $J = 5.4$  Hz), 1.78 (2 H, quint,  $J = 5.1$  Hz), 1.45–1.27 (26 H, m), 0.90–0.86 (6 H, m).  $^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) 164.5, 159.4, 134.0, 133.1, 131.8, 126.7, 126.6, 125.6, 114.7, 91.4, 87.6, 68.1, 53.2, 31.9, 31.8, 29.5–22.6, 14.1, 14.0. Elem. anal. calc. for  $\text{C}_{34}\text{H}_{48}\text{N}_4\text{O}$ : C, 77.53; H, 9.15; N, 10.60; found: C, 78.21; H, 9.41; N, 10.56.

**Data for 2-decyl-5-[(4-decyloxyphenyl)ethynyl]phenyl-2 H-tetrazole (14e).** Yield: 40%; white solid;  $R_f = 0.78$  (*n*-hexane:ethyl acetate; 7:3); IR (neat,  $\nu_{\text{max}}$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2927, 2841, 1595, 1250, 835.  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) 8.12 (2 H, d,  $J = 6.3$  Hz), 7.62 (2 H, d,  $J = 6.3$  Hz), 7.47 (2 H, d,  $J = 6.9$  Hz), 6.87 (2 H, d,  $J = 6.6$  Hz), 4.64 (2 H, t,  $J = 5.4$  Hz), 3.97 (2 H, t,  $J = 4.9$  Hz), 2.05 (2 H, quint,  $J = 5.4$  Hz), 1.78 (2 H, quint,  $J = 5.4$  Hz), 1.35–1.25 (28 H, m), 0.90–0.86 (6 H, m).  $^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) 164.5, 159.4, 133.9, 133.1, 131.8, 126.7, 126.6, 125.5, 114.7, 91.3, 87.6, 68.0, 53.2, 31.9, 31.8, 29.5–22.6, 14.1, 14.0. Elem. anal. calc. for  $\text{C}_{35}\text{H}_{50}\text{N}_4\text{O}$ : C, 77.45; H, 9.28; N, 10.32; found: C, 77.55; H, 9.14; N, 10.18.

## Acknowledgements

This work was supported by CNPq, Fapergs, Edital PqG 02/2014 and CAPES. Caroline S. B. Weber is undergraduate



student and we thank PIBIC/CNPq for her fellowship. M. Tariq is thankful to TWAS-CNPq and to Higher Education Commission Pakistan for financial assistance.

### Disclosure statement

No potential conflict of interest was reported by the authors.

### Funding

This work was supported by CNPq, Fapergs, Edital PqG 02/2014 and CAPES.

### References

- [1] Heilmeyer GH, Zanoni LA, Barton LA. Dynamic scattering - a new electro-optic effect. *Proc IEEE*. 1968;56:1162-1171.
- [2] Gray GW, Harrison KJ, Nash JA. New family of nematic liquid crystals for displays. *Electron Lett*. 1973;9:130-131.
- [3] Geelhaar T, Grieser K, Reckmann B. 125 years of liquid crystals - a scientific revolution in the home. *Angew Chem Int Ed*. 2013;52:2-14.
- [4] Nakata M, Zanchetta G, Chapman BD, et al. End-to-end stacking and liquid crystal condensation of 6 to 20 base pair DNA duplexes. *Science*. 2007;318:1276-1279.
- [5] Talevi A. Multi-target pharmacology: possibilities and limitations of the "skeleton key approach" from a medicinal chemist perspective. *Front Pharmacol*. 2015;6:1.
- [6] Pérez-Cruz F, Vazquez-Rodriguez S, Maria Joa M, et al. Synthesis and electrochemical and biological studies of novel coumarin-chalcone hybrid compounds. *J Med Chem*. 2013;56:6136-6145.
- [7] Shen W, Mao J, Sun J, et al. Synthesis and biological evaluation of resveratrol-coumarin hybrid compounds as potential antitumor agents. *Med Chem Res*. 2013;22:1630-1640.
- [8] Gray GW, Jones B. Mesomorphism and chemical constitution. Part I. The *n*-alkoxynaphthoic acids. *J Chem Soc*. 1954;683-686. doi:10.1039/JR9540000683.
- [9] Gray GW, Jones B. Mesomorphism and chemical constitution. Part II. The *trans-p*-*n*-alkoxycinnamic acids. *J Chem Soc*. 1954;1467-1470. doi:10.1039/JR9540001467.
- [10] Bennett GM, Jones B. Mesomorphism and polymorphism of some *p*-alkoxybenzoic and *p*-alkoxycinnamic acids. *J Chem Soc*. 1954;420-425. doi:10.1039/JR9390000420.
- [11] Chakraborty A, Das MK, Das B, et al. Optical, dielectric and visco-elastic properties of a few hockey stick-shaped liquid crystals with a lateral methyl group. *J Mater Chem C*. 2013;1:7418-7429.
- [12] Chakraborty A, Das B, Das MK, et al. New hockey stick compounds with a lateral methyl group showing nematic, synclinic and anticlinic smectic C phases. *Liq Cryst*. 2011;38:1085-1097.
- [13] Hariprasad S, Srinivasa HT. Symmetric 3,5-pyrazole and isoxazole heterocycles comprising a bent core unit: synthesis and mesomorphic characterisation. *Liq Cryst*. 2015;42:1612-1620.
- [14] Balamurugan S, Yeap G-Y, Mahmood WAK. Calamitic liquid crystals of 1,2,3-triazole connected to azobenzene: synthesis, characterisation and anisotropic properties. *Liq Cryst*. 2014;41:776-783.
- [15] Krówczyński A, Zep A, Kuć K, et al. Liquid crystalline analogues of curcumin. *Liq Cryst*. 2014;41:685-693.
- [16] Meyer E, Zucco C, Gallardo H. Metallomesogens: synthesis and properties. *J Mater Chem*. 1998;8:1351-1354.
- [17] Vilela GD, da Rosa RR, Schneider PH, et al. Expeditionary preparation of isoxazoles from  $\Delta^2$ -isoxazolines as advanced intermediates for functional materials. *Tetrahedron Lett*. 2011;52:6569-6572.
- [18] Gallardo H, Zucco C, Da Silva L. Synthesis and characterization of a new series of liquid crystal compounds derived from isoxazoles. *Mol Cryst Liq Cryst*. 2002;373:181-190.
- [19] Li Y-L, Lee G-H, Lai CK. Mesogenic *bis*-heterocycles incorporating both pyrazole and isoxazole. *Tetrahedron*. 2015;71:5296-5307.
- [20] Galenko AV, Khlebnikov AF, Novikov MS, et al. Recent advances in isoxazole chemistry. *Russ Chem Rev*. 2015;84:335-377.
- [21] Gucma M, Golebiewski WM. 1,3-Dipolar cycloaddition reaction of nitrile oxides revisited-unusual side products characterized by 2D NMR. *J Heter Chem*. 2014;51:572-578.
- [22] Tavares A, Ritter OMS, Vasconcelos UB, et al. Synthesis of liquid-crystalline 3,5-diarylisoxazolines. *Liq Cryst*. 2010;37:159-169.
- [23] Ritter OMS, Giacomelli FC, Passo JA. Synthesis of 3,5-disubstituted isoxazolines as a template for liquid-crystalline polymers. *Pol Bull*. 2006;56:549-561.
- [24] Tariq M, Hameed S, Bechtold IH, et al. Synthesis and characterization of some novel tetrazole liquid crystals. *J Mater Chem C*. 2013;1:5583-5593.
- [25] Vasconcelos UB, Merlo AA. Synthesis and mesomorphic behavior of new *N*-heterotolane liquid crystals containing a naphthyl-pyridyl framework. *Synthesis*. 2006;1141-1147. doi:10.1055/s-2006-926384.
- [26] Chen R, Jiang Y, Li J, et al. Dielectric and optical anisotropy enhanced by 1,3-dioxolane terminal substitution on tolane-liquid crystals. *J Mater Chem C*. 2015;3:8706-8711.
- [27] Knoevenagel E. Condensation von Malonsäure mit aromatischen Aldehyd endurch Ammoniak und Amine. *Ber Dtsch Chem Ges*. 1898;31:2596-2619.
- [28] Augustine JK, Naik YA, Mandal AB, et al. *gem*-Dibromomethylarenes: a convenient substitute for non-commercial aldehydes in the Knoevenagel-Doebner reaction for the synthesis of  $\alpha,\beta$ -unsaturated carboxylic acids. *J Org Chem*. 2007;72:9854-9856.
- [29] Hansen EC, Levent M, Connolly TJ. Safe and scaleable oxidation of benzaldoximes to benzohydroximinoyl chlorides. *Org Process Res Dev*. 2010;14:574-578.
- [30] Liu K-C, Shelton BR, Howe RK. A particularly convenient preparation of benzohydroximinoyl chlorides (nitrile oxide precursors). *J Org Chem*. 1980;45:3916-3918.
- [31] McOmie JFW. Protective groups in organic chemistry. London: Plenum Press; 1973.
- [32] Gallardo H, Magnago RF, Bortoluzzi AJ. Synthesis, characterization and mesomorphic properties of Ag(I) and Pd(II) complexes containing the pyridyl and tetrazoyl rings: crystal structure of  $[C_{30}H_{46}N_{10}AgClO_4]$ . *Liq Cryst*. 2001;28:1343-1352.

- [33] Vasconcelos UB, Schrader A, Guilherme DV, et al. Buchwald protocol applied to the synthesis of *N*-heterotolan liquid crystals. *Tetrahedron*. 2008;64:4619–4626.
- [34] Kuo H-M, Tsai S-L, Lee G-H, et al. Heterocyclic 3,5-disubstituted phenylpyrazoles and isoxazoles: synthesis and mesomorphic behavior. *Tetrahedron*. 2013;69:618–626.
- [35] da Rosa RR Núcleo Isoxazol na síntese e caracterização de Cristais Líquidos Curvos [MSc Dissertation]. Porto Alegre, Brasil, Instituto de Química, UFRGS; 2013.
- [36] Imrie CT, Taylor L. The preparation and properties of low molar mass liquid crystals possessing lateral alkyl chains. *Liq Cryst*. 1989;6:1–10.
- [37] Chan T-N, Lu Z, Yam W-S, et al. Non-symmetric liquid crystal dimers containing an isoflavone moiety. *Liq Cryst*. 2012;39:393–402.
- [38] Lee H-C, Lu Z, Henderson PA, et al. Cholesteryl-based liquid crystal dimers containing a sulfur-sulfur link in the flexible spacer. *Liq Cryst*. 2012;39:259–268.
- [39] Donaldson T, Henderson PA, Achard MF, et al. Non-symmetric chiral liquid crystal trimers. *Liq Cryst*. 2011;38:1331–1339.
- [40] Imrie CT. Laterally substituted dimeric liquid crystals. *Liq Cryst*. 1989;6:391–396.
- [41] King AO, Negishi E., Villani Jr. FJ, et al. A general synthesis of terminal and internal arylalkynes by the palladium-catalyzed reaction of alkynylzinc reagents with aryl halides. *J Org Chem*. 1978;43:358–360.
- [42] da Rosa RR, Brose IS, Vilela GD, et al. 3,5-diarylisoxazoles: A new entry to soft crystal phase. *Mol Cryst Liq Cryst*. 2015;612:158–168.

## Permissões para Utilização de Imagens e Publicações

### ROYAL SOCIETY OF CHEMISTRY LICENSE TERMS AND CONDITIONS

Jun 16, 2018

This Agreement between Rafaela da Rosa ("You") and Royal Society of Chemistry ("Royal Society of Chemistry") consists of your license details and the terms and conditions provided by Royal Society of Chemistry and Copyright Clearance Center.

License Number	4370761152798
License date	Jun 16, 2018
Licensed Content Publisher	Royal Society of Chemistry
Licensed Content Publication	Journal of Materials Chemistry
Licensed Content Title	Bent-core liquid crystals in the route to functional materials
Licensed Content Author	Jesús Etxebarria, M. Blanca Ros
Licensed Content Date	May 2, 2008
Licensed Content Volume	18
Licensed Content Issue	25
Type of Use	Thesis/Dissertation
Requestor type	academic/educational
Portion	figures/tables/images
Number of figures/tables/images	1
Format	print and electronic
Distribution quantity	100000
Will you be translating?	no
Order reference number	
Title of the thesis/dissertation	ISOXAZOLINAS E ISOXAZÓIS COMO REAIS CANDIDATOS NA PREPARAÇÃO DE CRISTAIS LÍQUIDOS POLARES
Expected completion date	Jun 2018
Estimated size	385
Requestor Location	Rafaela Raupp da Rosa Rua Senhor do Bom Fim 1030  POA, RS 91140-380 Brazil Attn: Rafaela Raupp da Rosa
Billing Type	Invoice
Billing Address	Rafaela da Rosa Rua Senhor do Bom Fim 1030  POA, Brazil 91140-380 Attn: Rafaela Raupp da Rosa
Total	0.00 USD
Terms and Conditions	

## ELSEVIER LICENSE TERMS AND CONDITIONS

Jun 16, 2018

This Agreement between Rafaela da Rosa ("You") and Elsevier ("Elsevier") consists of your license details and the terms and conditions provided by Elsevier and Copyright Clearance Center.

License Number	4370320168355
License date	Jun 15, 2018
Licensed Content Publisher	Elsevier
Licensed Content Publication	Physics Reports
Licensed Content Title	Phase transitions in liquid crystals
Licensed Content Author	Shri Singh
Licensed Content Date	Feb 1, 2000
Licensed Content Volume	324
Licensed Content Issue	2-4
Licensed Content Pages	163
Start Page	107
End Page	269
Type of Use	reuse in a thesis/dissertation
Intended publisher of new work	other
Portion	figures/tables/illustrations
Number of figures/tables/illustrations	2
Format	both print and electronic
Are you the author of this Elsevier article?	No
Will you be translating?	Yes, including English rights
Number of languages	1
Languages	Portuguese
Original figure numbers	Table 1 and Figure 7
Title of your thesis/dissertation	ISOXAZOLINAS E ISOXAZÓIS COMO REAIS CANDIDATOS NA PREPARAÇÃO DE CRISTAIS LÍQUIDOS POLARES
Expected completion date	Jun 2018
Estimated size (number of pages)	385
Requestor Location	Rafaela Raupp da Rosa Rua Senhor do Bom Fim 1030  POA, RS 91140-380 Brazil Attn: Rafaela Raupp da Rosa
Publisher Tax ID	GB 494 6272 12
Total	0.00 USD
Terms and Conditions	

## ROYAL SOCIETY OF CHEMISTRY LICENSE TERMS AND CONDITIONS

Jun 16, 2018

This Agreement between Rafaela da Rosa ("You") and Royal Society of Chemistry ("Royal Society of Chemistry") consists of your license details and the terms and conditions provided by Royal Society of Chemistry and Copyright Clearance Center.

License Number	4370870555127
License date	Jun 16, 2018
Licensed Content Publisher	Royal Society of Chemistry
Licensed Content Publication	Journal of Materials Chemistry
Licensed Content Title	Distinct ferroelectric smectic liquid crystals consisting of banana shaped achiral molecules
Licensed Content Author	T. Niori, T. Sekine, J. Watanabe, T. Furukawa, H. Takezoe
Licensed Content Date	Dec 31, 1969
Licensed Content Volume	6
Licensed Content Issue	7
Type of Use	Thesis/Dissertation
Requestor type	academic/educational
Portion	figures/tables/images
Number of figures/tables/images	2
Format	print and electronic
Distribution quantity	100000
Will you be translating?	no
Order reference number	
Title of the thesis/dissertation	ISOXAZOLINAS E ISOXAZÓIS COMO REAIS CANDIDATOS NA PREPARAÇÃO DE CRISTAIS LÍQUIDOS POLARES
Expected completion date	Jun 2018
Estimated size	385
Requestor Location	Rafaela da Rosa Rua Senhor do Bom Fim 1030  POA, RS 91140-380 Brazil Attn: Rafaela Raupp da Rosa
Billing Type	Invoice
Billing Address	Rafaela da Rosa Rua Senhor do Bom Fim 1030  POA, Brazil 91140-380 Attn: Rafaela Raupp da Rosa
Total	0.00 USD
Terms and Conditions	

This License Agreement is between {Requestor Name} ("You") and The Royal Society of Chemistry ("RSC") provided by the Copyright Clearance Center ("CCC"). The license consists of



To: President of the Japan Society of Applied Physics

14 / 06 / 2018  
Day Month Year

Submit to:  
The Japan Society of Applied Physics  
1st Floor, 1-21-5 Nezu, Bunkyo-ku, Tokyo 113-0031, Japan  
TEL: +81-3-3828-7727 FAX: +81-3-3823-1811 E-mail address: permission@jsap.or.jp

### Application for Permission to Reproduce Material

I request permission to reproduce the following material, copyrighted by the Japan Society of Applied Physics.

#### Publication where material is reproduced (the Publication)

Name of the Publication (e.g., journal title, book title): **ISOXAZOLINAS E ISOXAZÓIS COMO REAIS CANDIDATOS NA PREPARAÇÃO DE CRISTAIS LÍQUIDOS POLARES (Thesis)**  
Publisher (e.g., publishing company): Universidade Federal do Rio Grande do Sul  
Planned date of publication: June 2018  
Number of copies: 2 printed (1 digital)

#### Content of reproduction (the Content)


Journal title: Japanese Journal of Applied Physics  
Volume/Year/ID(starting page): 45/2006/597  
Article title: Bent-Core Liquid Crystals: Their Mysterious and Attractive World  
Author(s): Hideo TAKEZOE and Yoichi TAKANISHI  
Content to be reproduced (please specify): Figures 2, 4, 10, 11, 13, 16, 17, 18.

#### Applicant (only to be completed by the author of the Publication)

Name: Rafaela Raupp da Rosa  
Affiliation (e.g., university, company, organization): Universidade Federal do Rio Grande do Sul  
E-mail address: rafaela.raupp@colorado.edu

I will abide by the following conditions of reproduction.

1. A credit line "Copyright publication year The Japan Society of Applied Physics" must be added to the Content (in the figure caption(s)). The material containing the Content, copyrighted by the Japan Society of Applied Physics, must be cited in the references of the Publication.
2. The Content will not be modified.
3. The Content will not be reproduced in other materials.

Signature of applicant: 

\* The purpose of reproduction will be considered before permission is granted.

### ENDORSEMENT

Dr. Rafaela Raupp da Rosa

I permit the reproduction of the Content in the Publication.

15/06/2018

Day Month Year



President, The Japan Society of Applied Physics

The Japan Society of Applied Physics, 1st Floor, 1-21-5 Nezu, Bunkyo-ku, Tokyo 113-0031, Japan  
TEL: +81-3-3828-7727/FAX: +81-3-3823-1811/E-mail address: [permission@jsap.or.jp](mailto:permission@jsap.or.jp)

Released March 2014, Revised June 2017



## THE AMERICAN ASSOCIATION FOR THE ADVANCEMENT OF SCIENCE LICENSE TERMS AND CONDITIONS

Jun 16, 2018

This Agreement between Rafaela da Rosa ("You") and The American Association for the Advancement of Science ("The American Association for the Advancement of Science") consists of your license details and the terms and conditions provided by The American Association for the Advancement of Science and Copyright Clearance Center.

License Number	4370820258091
License date	Jun 16, 2018
Licensed Content Publisher	The American Association for the Advancement of Science
Licensed Content Publication	Science
Licensed Content Title	Helical Nanofilament Phases
Licensed Content Author	L. E. Hough, H. T. Jung, D. Krüerke, M. S. Heberling, M. Nakata, C. D. Jones, D. Chen, D. R. Link, J. Zasadzinski, G. Heppke, J. P. Rabe, W. Stocker, E. Körblova, D. M. Walba, M. A. Glaser, N. A. Clark
Licensed Content Date	Jul 24, 2009
Licensed Content Volume	325
Licensed Content Issue	5939
Volume number	325
Issue number	5939
Type of Use	Thesis / Dissertation
Requestor type	Scientist/individual at a research institution
Format	Print and electronic
Portion	Figure
Number of figures/tables	2
Order reference number	
Title of your thesis / dissertation	ISOXAZOLINAS E ISOXAZÓIS COMO REAIS CANDIDATOS NA PREPARAÇÃO DE CRISTAIS LÍQUIDOS POLARES
Expected completion date	Jun 2018
Estimated size(pages)	385
Requestor Location	Rafaela Raupp da Rosa Rua Senhor do Bom Fim 1030  POA, RS 91140-380 Brazil Attn: Rafaela Raupp da Rosa
Billing Type	Invoice
Billing Address	Rafaela da Rosa Rua Senhor do Bom Fim 1030  POA, Brazil 91140-380 Attn: Rafaela Raupp da Rosa
Total	0.00 USD

Terms and Conditions

American Association for the Advancement of Science TERMS AND CONDITIONS

## JOHN WILEY AND SONS LICENSE TERMS AND CONDITIONS

Jun 13, 2018

This Agreement between Rafaela da Rosa ("You") and John Wiley and Sons ("John Wiley and Sons") consists of your license details and the terms and conditions provided by John Wiley and Sons and Copyright Clearance Center.

License Number	4366630402041
License date	Jun 12, 2018
Licensed Content Publisher	John Wiley and Sons
Licensed Content Publication	Angewandte Chemie International Edition
Licensed Content Title	A Modulated Helical Nanofilament Phase
Licensed Content Author	Ethan Tsai, Jacqueline M. Richardson, Eva Korblova, et al
Licensed Content Date	Apr 19, 2013
Licensed Content Volume	52
Licensed Content Issue	20
Licensed Content Pages	4
Type of use	Dissertation/Thesis
Requestor type	University/Academic
Format	Print and electronic
Portion	Figure/table
Number of figures/tables	1
Original Wiley figure/table number(s)	Figure 1
Will you be translating?	No
Title of your thesis / dissertation	ISOXAZOLINAS E ISOXAZÓIS COMO REAIS CANDIDATOS NA PREPARAÇÃO DE CRISTAIS LÍQUIDOS POLARES
Expected completion date	Jun 2018
Expected size (number of pages)	385
Requestor Location	Rafaela Raupp da Rosa Rua Senhor do Bom Fim 1030  POA, RS 91140-380 Brazil Attn: Rafaela Raupp da Rosa
Publisher Tax ID	EU826007151
Total	0.00 USD
Terms and Conditions	

### TERMS AND CONDITIONS

This copyrighted material is owned by or exclusively licensed to John Wiley & Sons, Inc. or one of its group companies (each a "Wiley Company") or handled on behalf of a society with which a Wiley Company has exclusive publishing rights in relation to a particular work (collectively "WILEY"). By clicking "accept" in connection with completing this licensing transaction, you agree that the following terms and conditions apply to this transaction (along with the billing and payment terms and conditions established by the Copyright Clearance Center Inc., ("CCC's Billing and Payment terms and conditions"), at the time that

## ROYAL SOCIETY OF CHEMISTRY LICENSE TERMS AND CONDITIONS

Jun 14, 2018

This Agreement between Rafaela da Rosa ("You") and Royal Society of Chemistry ("Royal Society of Chemistry") consists of your license details and the terms and conditions provided by Royal Society of Chemistry and Copyright Clearance Center.

License Number	4367701355164
License date	Jun 14, 2018
Licensed Content Publisher	Royal Society of Chemistry
Licensed Content Publication	Journal of Materials Chemistry
Licensed Content Title	Ferroelectric and antiferroelectric "banana phases" of new fluorinated five-ring bent-core mesogens
Licensed Content Author	Hajnalka Nádas, Wolfgang Weissflog, Alexey Eremin, Gerhard Pelzl, Siegmund Diele, B. Das, Siegfried Grande
Licensed Content Date	Mar 21, 2002
Licensed Content Volume	12
Licensed Content Issue	5
Type of Use	Thesis/Dissertation
Requestor type	academic/educational
Portion	figures/tables/images
Number of figures/tables/images	3
Format	print and electronic
Distribution quantity	100000
Will you be translating?	no
Order reference number	
Title of the thesis/dissertation	ISOXAZOLINAS E ISOXAZÓIS COMO REAIS CANDIDATOS NA PREPARAÇÃO DE CRISTAIS LÍQUIDOS POLARES
Expected completion date	Jun 2018
Estimated size	385
Requestor Location	Rafaela Raupp da Rosa Rua Senhor do Bom Fim 1030  POA, RS 91140-380 Brazil Attn: Rafaela Raupp da Rosa
Billing Type	Invoice
Billing Address	Rafaela da Rosa Rua Senhor do Bom Fim 1030  POA, Brazil 91140-380 Attn: Rafaela Raupp da Rosa
Total	0.00 USD

### Terms and Conditions

This License Agreement is between {Requestor Name} ("You") and The Royal Society of Chemistry ("RSC") provided by the Copyright Clearance Center ("CCC"). The license consists of

## THE AMERICAN ASSOCIATION FOR THE ADVANCEMENT OF SCIENCE LICENSE TERMS AND CONDITIONS

Jun 12, 2018

This Agreement between Rafaela da Rosa ("You") and The American Association for the Advancement of Science ("The American Association for the Advancement of Science") consists of your license details and the terms and conditions provided by The American Association for the Advancement of Science and Copyright Clearance Center.

License Number	4366591401697
License date	Jun 12, 2018
Licensed Content Publisher	The American Association for the Advancement of Science
Licensed Content Publication	Science
Licensed Content Title	Polarization-Modulated Smectic Liquid Crystal Phases
Licensed Content Author	D. A. Coleman, J. Fernsler, N. Chattham, M. Nakata, Y. Takanishi, E. Körblova, D. R. Link, R.-F. Shao, W. G. Jang, J. E. MacLennan, O. Mondainn-Monval, C. Boyer, W. Weissflog, G. Pelzl, L.-C. Chien, J. Zasadzinski, J. Watanabe, D. M. Walba, H. Takezoe, N. A. Clark
Licensed Content Date	Aug 29, 2003
Licensed Content Volume	301
Licensed Content Issue	5637
Volume number	301
Issue number	5637
Type of Use	Thesis / Dissertation
Requestor type	Scientist/individual at a research institution
Format	Print and electronic
Portion	Figure
Number of figures/tables	2
Order reference number	
Title of your thesis / dissertation	ISOXAZOLINAS E ISOXAZÓIS COMO REAIS CANDIDATOS NA PREPARAÇÃO DE CRISTAIS LÍQUIDOS POLARES
Expected completion date	Jun 2018
Estimated size(pages)	385
Requestor Location	Rafaela Raupp da Rosa Rua Senhor do Bom Fim 1030  POA, RS 91140-380 Brazil Attn: Rafaela Raupp da Rosa
Billing Type	Invoice
Billing Address	Rafaela da Rosa Avenida joao pessoa 721  POA, Brazil 90040-001 Attn: Rafaela da Rosa
Total	0.00 USD

Terms and Conditions

American Association for the Advancement of Science TERMS AND CONDITIONS



RightsLink®

[Home](#)[Account Info](#)[Help](#)**Taylor & Francis**  
Taylor & Francis Group

**Title:** A racemic layer structure in a chiral bent-core ferroelectric liquid crystal  
**Author:** M. Nakata, D. R. Link, F. Araoka, et al

**Publication:** Liquid Crystals  
**Publisher:** Taylor & Francis  
**Date:** Sep 30, 2001  
Rights managed by Taylor & Francis

Logged in as:  
Rafaela da Rosa  
Account # :  
3001297556

[LOGOUT](#)

### Thesis/Dissertation Reuse Request

Taylor & Francis is pleased to offer reuses of its content for a thesis or dissertation free of charge contingent on resubmission of permission request if work is published.

[BACK](#)[CLOSE WINDOW](#)

Copyright © 2018 [Copyright Clearance Center, Inc.](#) All Rights Reserved. [Privacy statement](#). [Terms and Conditions](#).  
Comments? We would like to hear from you. E-mail us at [customer care@copyright.com](mailto:customer care@copyright.com)

## JOHN WILEY AND SONS LICENSE TERMS AND CONDITIONS

Jun 14, 2018

This Agreement between Rafaela da Rosa ("You") and John Wiley and Sons ("John Wiley and Sons") consists of your license details and the terms and conditions provided by John Wiley and Sons and Copyright Clearance Center.

License Number	4367671334968
License date	Jun 14, 2018
Licensed Content Publisher	John Wiley and Sons
Licensed Content Publication	Chemistry - A European Journal
Licensed Content Title	Helical Nano-crystallite (HNC) Phases: Chirality Synchronization of Achiral Bent-Core Mesogens in a New Type of Dark Conglomerates
Licensed Content Author	Mohamed Alaasar, Marko Prehm, Carsten Tschierske
Licensed Content Date	Mar 23, 2016
Licensed Content Volume	22
Licensed Content Issue	19
Licensed Content Pages	15
Type of use	Dissertation/Thesis
Requestor type	University/Academic
Format	Print and electronic
Portion	Figure/table
Number of figures/tables	1
Original Wiley figure/table number(s)	Figure 1
Will you be translating?	No
Title of your thesis / dissertation	ISOXAZOLINAS E ISOXAZÓIS COMO REAIS CANDIDATOS NA PREPARAÇÃO DE CRISTAIS LÍQUIDOS POLARES
Expected completion date	Jun 2018
Expected size (number of pages)	385
Requestor Location	Rafaela Raupp da Rosa Rua Senhor do Bom Fim 1030  POA, RS 91140-380 Brazil Attn: Rafaela Raupp da Rosa
Publisher Tax ID	EU826007151
Total	0.00 USD
Terms and Conditions	

### TERMS AND CONDITIONS

This copyrighted material is owned by or exclusively licensed to John Wiley & Sons, Inc. or one of its group companies (each a "Wiley Company") or handled on behalf of a society with which a Wiley Company has exclusive publishing rights in relation to a particular work (collectively "WILEY"). By clicking "accept" in connection with completing this licensing transaction, you agree that the following terms and conditions apply to this transaction (along with the billing and payment terms and conditions established by the Copyright



## ROYAL SOCIETY OF CHEMISTRY LICENSE TERMS AND CONDITIONS

Jun 13, 2018

This Agreement between Rafaela da Rosa ("You") and Royal Society of Chemistry ("Royal Society of Chemistry") consists of your license details and the terms and conditions provided by Royal Society of Chemistry and Copyright Clearance Center.

License Number	4366631080894
License date	Jun 12, 2018
Licensed Content Publisher	Royal Society of Chemistry
Licensed Content Publication	Journal of Materials Chemistry
Licensed Content Title	Bent-core liquid crystals: polar order, superstructural chirality and spontaneous desymmetrisation in soft matter systems
Licensed Content Author	R. Amaranatha Reddy, Carsten Tschierske
Licensed Content Date	Sep 22, 2005
Licensed Content Volume	16
Licensed Content Issue	10
Type of Use	Thesis/Dissertation
Requestor type	academic/educational
Portion	figures/tables/images
Number of figures/tables/images	1
Format	print and electronic
Distribution quantity	100000
Will you be translating?	no
Order reference number	
Title of the thesis/dissertation	ISOXAZOLINAS E ISOXAZÓIS COMO REAIS CANDIDATOS NA PREPARAÇÃO DE CRISTAIS LÍQUIDOS POLARES
Expected completion date	Jun 2018
Estimated size	385
Requestor Location	Rafaela Raupp da Rosa Rua Senhor do Bom Fim 1030  POA, RS 91140-380 Brazil Attn: Rafaela Raupp da Rosa
Billing Type	Invoice
Billing Address	Rafaela da Rosa Rua Senhor do Bom Fim 1030  POA, Brazil 91140-380 Attn: Rafaela Raupp da Rosa
Total	0.00 USD

### Terms and Conditions

This License Agreement is between {Requestor Name} ("You") and The Royal Society of Chemistry ("RSC") provided by the Copyright Clearance Center ("CCC"). The license consists of



# RightsLink®

[Home](#)
[Account Info](#)
[Help](#)


**Taylor & Francis**  
Taylor & Francis Group

**Title:**

A racemic layer structure in a chiral bent-core ferroelectric liquid crystal

**Author:**

M. Nakata, D. R. Link, F. Araoka, et al

**Publication:**

Liquid Crystals

**Publisher:**

Taylor & Francis

**Date:**

Sep 30, 2001

Rights managed by Taylor & Francis

Logged in as:

Rafaela da Rosa

Account #:

3001297556

[LOGOUT](#)

## Thesis/Dissertation Reuse Request

Taylor & Francis is pleased to offer reuses of its content for a thesis or dissertation free of charge contingent on resubmission of permission request if work is published.

[BACK](#)
[CLOSE WINDOW](#)

Copyright © 2018 [Copyright Clearance Center, Inc.](#) All Rights Reserved. [Privacy statement](#). [Terms and Conditions](#).  
Comments? We would like to hear from you. E-mail us at [customer@copyright.com](mailto:customer@copyright.com)



## THE AMERICAN ASSOCIATION FOR THE ADVANCEMENT OF SCIENCE LICENSE TERMS AND CONDITIONS

Jun 16, 2018

This Agreement between Rafaela da Rosa ("You") and The American Association for the Advancement of Science ("The American Association for the Advancement of Science") consists of your license details and the terms and conditions provided by The American Association for the Advancement of Science and Copyright Clearance Center.

License Number	4370890020540
License date	Jun 16, 2018
Licensed Content Publisher	The American Association for the Advancement of Science
Licensed Content Publication	Science
Licensed Content Title	Spontaneous Formation of Macroscopic Chiral Domains in a Fluid Smectic Phase of Achiral Molecules
Licensed Content Author	Darren R. Link, Giorgio Natale, Renfan Shao, Joseph E. MacLennan, Noel A. Clark, Eva Körblöva, David M. Walba
Licensed Content Date	Dec 12, 1997
Licensed Content Volume	278
Licensed Content Issue	5345
Volume number	278
Issue number	5345
Type of Use	Thesis / Dissertation
Requestor type	Scientist/individual at a research institution
Format	Print and electronic
Portion	Figure
Number of figures/tables	1
Order reference number	
Title of your thesis / dissertation	ISOXAZOLINAS E ISOXAZÓIS COMO REAIS CANDIDATOS NA PREPARAÇÃO DE CRISTAIS LÍQUIDOS POLARES
Expected completion date	Jun 2018
Estimated size(pages)	385
Requestor Location	Rafaela da Rosa Rua Senhor do Bom Fim 1030  POA, RS 91140-380 Brazil Attn: Rafaela Raupp da Rosa
Billing Type	Invoice
Billing Address	Rafaela da Rosa Rua Senhor do Bom Fim 1030  POA, Brazil 91140-380 Attn: Rafaela Raupp da Rosa
Total	0.00 USD

### Terms and Conditions

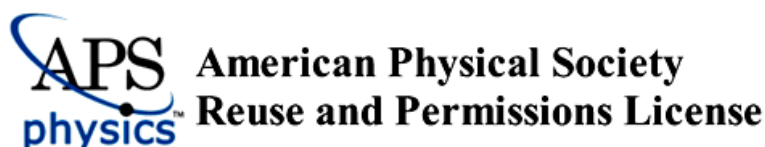
American Association for the Advancement of Science TERMS AND CONDITIONS

## ELSEVIER LICENSE TERMS AND CONDITIONS

Jun 16, 2018

This Agreement between Rafaela da Rosa ("You") and Elsevier ("Elsevier") consists of your license details and the terms and conditions provided by Elsevier and Copyright Clearance Center.

License Number	4370821187384
License date	Jun 16, 2018
Licensed Content Publisher	Elsevier
Licensed Content Publication	Optical Materials
Licensed Content Title	Influence of cylindrical geometry and alignment layers on the growth process and selective reflection of blue phase domains
Licensed Content Author	M.M. Sala-Tefelska, K. Orzechowski, M. Sierakowski, A. Siarkowska, T.R. Woliński, O. Strzeżysz, P. Kula
Licensed Content Date	Jan 1, 2018
Licensed Content Volume	75
Licensed Content Issue	n/a
Licensed Content Pages	5
Start Page	211
End Page	215
Type of Use	reuse in a thesis/dissertation
Intended publisher of new work	other
Portion	figures/tables/illustrations
Number of figures/tables/illustrations	1
Format	both print and electronic
Are you the author of this Elsevier article?	No
Will you be translating?	No
Original figure numbers	Fig. 1
Title of your thesis/dissertation	ISOXAZOLINAS E ISOXAZÓIS COMO REAIS CANDIDATOS NA PREPARAÇÃO DE CRISTAIS LÍQUIDOS POLARES
Expected completion date	Jun 2018
Estimated size (number of pages)	385
Requestor Location	Rafaela da Rosa Rua Senhor do Bom Fim 1030  POA, RS 91140-380 Brazil Attn: Rafaela Raupp da Rosa
Publisher Tax ID	GB 494 6272 12
Total	0.00 USD
Terms and Conditions	



14-Jun-2018

This license agreement between the American Physical Society ("APS") and Rafaela da Rosa ("You") consists of your license details and the terms and conditions provided by the American Physical Society and SciPris.

#### Licensed Content Information

<b>License Number:</b>	RNP/18/JUN/005208
<b>License date:</b>	14-Jun-2018
<b>DOI:</b>	10.1103/PhysRevE.67.031702
<b>Title:</b>	Bent-core liquid crystals forming two- and three-dimensional modulated structures
<b>Author:</b>	J. Szydłowska et al.
<b>Publication:</b>	Physical Review E
<b>Publisher:</b>	American Physical Society
<b>Cost:</b>	USD \$ 0.00

#### Request Details

<b>Does your reuse require significant modifications:</b>	No
<b>Specify intended distribution locations:</b>	Brazil
<b>Reuse Category:</b>	Reuse in a thesis/dissertation
<b>Requestor Type:</b>	Student
<b>Items for Reuse:</b>	Figures/Tables
<b>Number of Figure/Tables:</b>	2
<b>Figure/Tables Details:</b>	Figure 1 and Figure 6
<b>Format for Reuse:</b>	Print and Electronic
<b>Total number of print copies:</b>	Up to 1000

#### Information about New Publication:

<b>University/Publisher:</b>	Universidade Federal do Rio Grande do Sul
<b>Title of dissertation/thesis:</b>	ISOXAZOLINAS E ISOXAZÓIS COMO REAIS CANDIDATOS NA PREPARAÇÃO DE CRISTAIS LÍQUIDOS POLARES
<b>Author(s):</b>	Rafaela Raupp da Rosa
<b>Expected completion date:</b>	Jun. 2018

#### License Requestor Information

<b>Name:</b>	Rafaela da Rosa
<b>Affiliation:</b>	Individual
<b>Email Id:</b>	rafaela.raupp@colorado.edu
<b>Country:</b>	Brazil

## THE AMERICAN ASSOCIATION FOR THE ADVANCEMENT OF SCIENCE LICENSE TERMS AND CONDITIONS

Jun 16, 2018

This Agreement between Rafaela da Rosa ("You") and The American Association for the Advancement of Science ("The American Association for the Advancement of Science") consists of your license details and the terms and conditions provided by The American Association for the Advancement of Science and Copyright Clearance Center.

License Number	4370820977976
License date	Jun 16, 2018
Licensed Content Publisher	The American Association for the Advancement of Science
Licensed Content Publication	Science
Licensed Content Title	Spontaneous Ferroelectric Order in a Bent-Core Smectic Liquid Crystal of Fluid Orthorhombic Layers
Licensed Content Author	R. Amaranatha Reddy,Chenhui Zhu,Renfán Shao,Eva Korblova,Tao Gong,Yongqiang Shen,Edgardo Garcia,Matthew A. Glaser,Joseph E. MacLennan,David M. Walba,Noel A. Clark
Licensed Content Date	Apr 1, 2011
Licensed Content Volume	332
Licensed Content Issue	6025
Volume number	332
Issue number	6025
Type of Use	Thesis / Dissertation
Requestor type	Scientist/individual at a research institution
Format	Print and electronic
Portion	Figure
Number of figures/tables	1
Order reference number	
Title of your thesis / dissertation	ISOXAZOLINAS E ISOXAZÓIS COMO REAIS CANDIDATOS NA PREPARAÇÃO DE CRISTAIS LÍQUIDOS POLARES
Expected completion date	Jun 2018
Estimated size(pages)	385
Requestor Location	Rafaela da Rosa Rua Senhor do Bom Fim 1030  POA, RS 91140-380 Brazil Attn: Rafaela Raupp da Rosa
Billing Type	Invoice
Billing Address	Rafaela da Rosa Rua Senhor do Bom Fim 1030  POA, Brazil 91140-380 Attn: Rafaela Raupp da Rosa
Total	0.00 USD

Terms and Conditions

American Association for the Advancement of Science TERMS AND CONDITIONS



RightsLink®

[Home](#)[Account Info](#)[Help](#)**Taylor & Francis**  
Taylor & Francis Group**Title:** Search for nematic biaxiality in bent-core mesogens: an X-ray diffraction perspective**Author:** Francesco Vita**Publication:** Liquid Crystals**Publisher:** Taylor & Francis**Date:** Dec 7, 2016

Rights managed by Taylor &amp; Francis

Logged in as:  
Rafaela da Rosa  
Account # :  
3001297556[LOGOUT](#)

### Thesis/Dissertation Reuse Request

Taylor & Francis is pleased to offer reuses of its content for a thesis or dissertation free of charge contingent on resubmission of permission request if work is published.

[BACK](#)[CLOSE WINDOW](#)

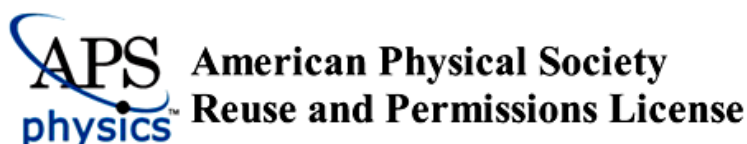
Copyright © 2018 [Copyright Clearance Center, Inc.](#) All Rights Reserved. [Privacy statement](#). [Terms and Conditions](#).  
Comments? We would like to hear from you. E-mail us at [customer@copyright.com](mailto:customer@copyright.com)

## ELSEVIER LICENSE TERMS AND CONDITIONS

Jun 16, 2018

This Agreement between Rafaela da Rosa ("You") and Elsevier ("Elsevier") consists of your license details and the terms and conditions provided by Elsevier and Copyright Clearance Center.

License Number	4370850689952
License date	Jun 16, 2018
Licensed Content Publisher	Elsevier
Licensed Content Publication	Current Opinion in Colloid & Interface Science
Licensed Content Title	Twist grain boundary and frustrated liquid crystal phases
Licensed Content Author	John W Goodby
Licensed Content Date	Nov 1, 2002
Licensed Content Volume	7
Licensed Content Issue	5-6
Licensed Content Pages	7
Start Page	326
End Page	332
Type of Use	reuse in a thesis/dissertation
Intended publisher of new work	other
Portion	figures/tables/illustrations
Number of figures/tables/illustrations	1
Format	both print and electronic
Are you the author of this Elsevier article?	No
Will you be translating?	Yes, without English rights
Number of languages	1
Languages	Portuguese
Original figure numbers	Figure 1
Title of your thesis/dissertation	ISOXAZOLINAS E ISOXAZÓIS COMO REAIS CANDIDATOS NA PREPARAÇÃO DE CRISTAIS LÍQUIDOS POLARES
Expected completion date	Jun 2018
Estimated size (number of pages)	385
Requestor Location	Rafaela da Rosa Rua Senhor do Bom Fim 1030  POA, RS 91140-380 Brazil Attn: Rafaela Raupp da Rosa
Publisher Tax ID	GB 494 6272 12
Total	0.00 USD
Terms and Conditions	



16-Jun-2018

This license agreement between the American Physical Society ("APS") and Rafaela da Rosa ("You") consists of your license details and the terms and conditions provided by the American Physical Society and SciPris.

#### **Licensed Content Information**

**License Number:** RNP/18/JUN/005234  
**License date:** 16-Jun-2018  
**DOI:** 10.1103/PhysRevLett.116.147803  
**Title:** Resonant Carbon K $\alpha$ -Edge Soft X-Ray Scattering from Lattice-Free Heliconical Molecular Ordering: Soft Dilative Elasticity of the Twist-Bend Liquid Crystal Phase  
**Author:** Chenhui Zhu et al.  
**Publication:** Physical Review Letters  
**Publisher:** American Physical Society  
**Cost:** USD \$ 0.00

#### **Request Details**

**Does your reuse require significant modifications:** No  
**Specify intended distribution locations:** Brazil  
**Reuse Category:** Reuse in a thesis/dissertation  
**Requestor Type:** Student  
**Items for Reuse:** Figures/Tables  
**Number of Figure/Tables:** 1  
**Figure/Tables Details:** Figure 1.  
**Format for Reuse:** Print and Electronic  
**Total number of print copies:** More Than 10000

#### **Information about New Publication:**

**University/Publisher:** Universidade Federal do Rio Grande do Sul  
**Title of dissertation/thesis:** ISOXAZOLINAS E ISOXAZÓIS COMO REAIS CANDIDATOS NA PREPARAÇÃO DE CRISTAIS LÍQUIDOS POLARES  
**Author(s):** Rafaela Raupp da Rosa  
**Expected completion date:** Jun. 2018

#### **License Requestor Information**

**Name:** Rafaela da Rosa  
**Affiliation:** Individual  
**Email Id:** rafaella.raupp@colorado.edu  
**Country:** Brazil





1692 41

Views

0

CrossRef citations Altmetric

Invited Article

# What makes a liquid crystal? The effect of free volume on soft matter

John W. Goodby , Richard J. Mandle, Edward J. Davis, Tingjun Zhong & Stephen J. Cowling

Pages 593-622 | Received 12 Mar 2015, Published online: 23 Jun 2015

Download citation



Full Article

Figures & data

References

Citations

Metrics

© Licensing

PDF

© 2015 The Author(s). Published by Taylor & Francis.

This is an Open Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution License (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>), which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.



## RightsLink®

Home

Create Account

Help



**Taylor & Francis**  
Taylor & Francis Group

**Title:** Hybrid liquid crystals tetrazolyl and isoxazolyl cinnamates  
**Author:** Rafaela R. da Rosa, Muhammad Tariq, Caroline S. B. Weber, et al  
**Publication:** Liquid Crystals  
**Publisher:** Taylor & Francis  
**Date:** Sep 1, 2016  
Rights managed by Taylor & Francis

### LOGIN

If you're a **copyright.com** user, you can login to RightsLink using your copyright.com credentials. Already a **RightsLink** user or want to [learn more?](#)

### Thesis/Dissertation Reuse Request

Taylor & Francis is pleased to offer reuses of its content for a thesis or dissertation free of charge contingent on resubmission of permission request if work is published.

BACK

CLOSE WINDOW

Copyright © 2018 Copyright Clearance Center, Inc. All Rights Reserved. [Privacy statement](#). [Terms and Conditions](#). Comments? We would like to hear from you. E-mail us at [customercare@copyright.com](mailto:customercare@copyright.com)



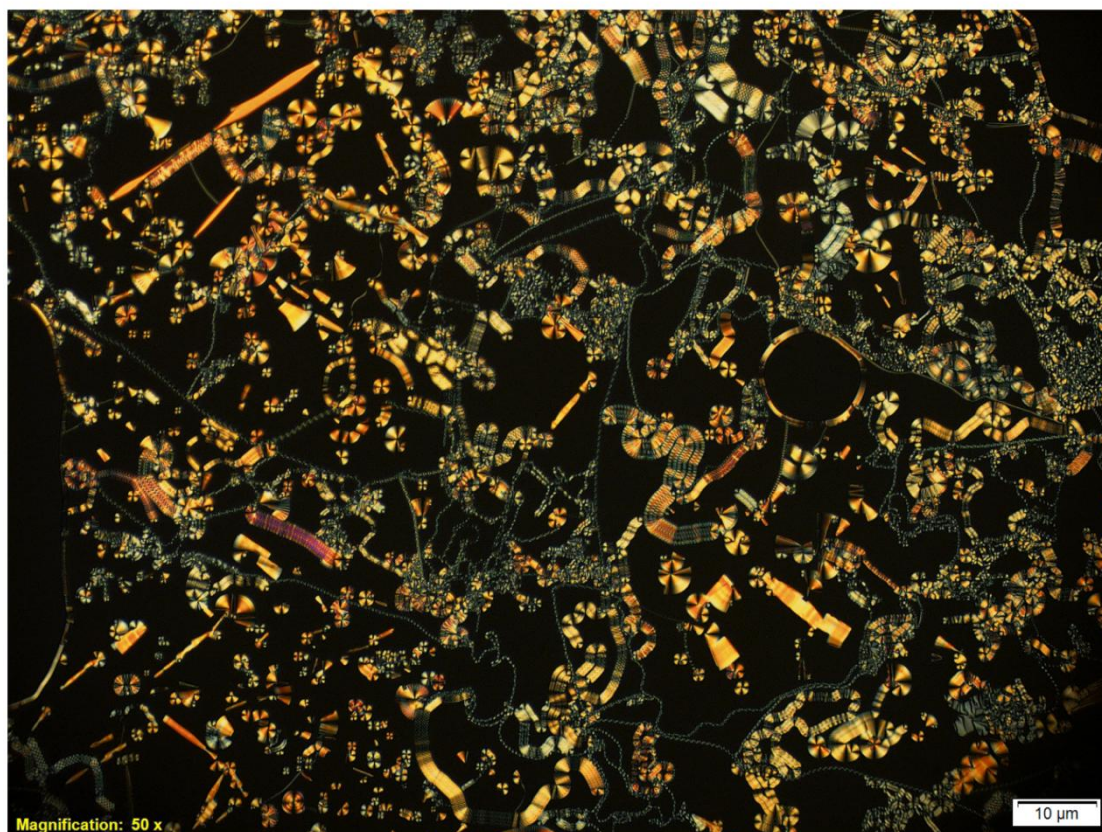
## ILCS (<http://ilcsoc.org/>)

The International Liquid Crystal Society

### The 2018 Room of the ILCS Liquid Crystal Picture Gallery

[Close \(#\)](#)

[Previous \(#\)](#) / [Next \(#\)](#)



#### May

The wonderful world of banana liquid crystals: A B7 texture from a bent-core liquid crystal containing the isoxazole ring

@Rafaela R. da Rosa ([../art-contest/gallery/page-24/styled-6/page-45/](http://.../art-contest/gallery/page-24/styled-6/page-45/))

Share 0

Tweet



**!** Please note: All pictures are copyright of the artists themselves! If you would like to use the pictures in any context, you must ask permission of the artists directly.

*Jury ([../art-contest/jury/](http://.../art-contest/jury/)) comment: The artwork is a marvellous composition of fine intricate textural elements with very rich contrast.*

Rafaela R. da Rosa, featured ILCC liquid crystal artist, May 2018